

А. Б. ЛУКЪЯНОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Допущено
Министерством пищевой промышленности
в качестве учебника для техникумов
пищевой промышленности



МОСКВА, «ХИМИЯ», 1980

Лукьянов А. Б.

Физическая и коллоидная химия. Учебник для техникумов. — М.; Химия, 1980. — 224 с., ил.

Учебник составлен в соответствии с программой курса физической и коллоидной химии для средних специальных заведений Министерства пищевой промышленности СССР, утвержденной в 1977 г.

В первой части учебника представлены основные разделы физической химии: учение об агрегатном состоянии вещества, химическая термодинамика, учение о растворах, электрохимия и др. Во второй части описаны различные коллоидные системы, а также высокомолекулярные соединения и их растворы. Основные теоретические положения физической и коллоидной химии изложены в объеме, необходимом для подготовки технологов — технологов пищевой промышленности. Теоретический материал иллюстрируется задачами и примерами из технологии пищевых производств.

224 с., 112 рис., 14 табл., 6 литературных ссылок.

Редактор Л. Н. Ларичева
Технический редактор В. В. Хазикова
Художник Н. В. Носов
Художественный редактор Н. В. Носов
Корректоры Г. Г. Зеликовская, Т. А. Коченова

ИБ № 707

Сдано в наб. 20.03.80. Подп. к печ. 18.06.80.
Формат бумаги 60×90¹/₁₆. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 14,0. Уч.-изд. л. 15,28. Тираж 32 200 экз.
Заказ № 243. Цена 70 к. Изд. № 1551.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11 Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
Москва, 113105, Нагатинская ул., д. 1.

Л 20503-014
050(01)-80 14.30.1806000000.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
Введение	7
Глава I. Агрегатные состояния вещества	9
§ 1. Основные агрегатные состояния	9
§ 2. Газообразное состояние	10
§ 3. Жидкое состояние	12
§ 4. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия	13
§ 5. Вязкость жидкостей	16
§ 6*. Вода	20
§ 7. Твердое состояние	21
Глава II. Основы химической термодинамики	21
§ 1. Содержание химической термодинамики. Первое начало термодинамики	
§ 2. Внутренняя энергия	
§ 3. Энтальпия	
§ 4. Термохимия. Закон Гесса	
§ 5. Теплоты образования и сгорания химических соединений	
§ 6. Второе начало термодинамики	
§ 7. Термодинамические факторы, определяющие направление химических реакций	
Глава III. Фазовые равновесия и растворы	
§ 1. Фазовые равновесия. Правило фаз	
§ 2. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды	
§ 3. Растворы. Общая характеристика	
§ 4. Растворы газов в жидкостях	
§ 5. Взаимная растворимость жидкостей	
§ 6*. Распределение третьего компонента в двухслойной жидкой системе	
§ 7*. Равновесие в тройной жидкой системе	
§ 8. Растворы твердых веществ в жидкостях	
§ 9. Диффузия и осмос	
§ 10. Практическое значение осмоса	
§ 11. Давление насыщенного пара над растворами	
§ 12. Температура кристаллизации и кипения разбавленных растворов	
§ 13*. Давление пара над растворами неограниченно смешивающихся жидкостей	
§ 14*. Температура кипения растворов двух жидкостей	
§ 15*. Азеотропные смеси	
Глава IV. Химическая кинетика	
§ 1. Скорость химической реакции	
§ 2. Зависимость скорости реакции от температуры	
§ 3*. Кинетическая классификация химических реакций	
§ 4*. Константа скорости реакции	
§ 5*. Сложные реакции	
§ 6. Теория активных столкновений	
§ 7. Фотохимические реакции	
§ 8. Цепные реакции	
§ 9. Химическое действие излучений высоких энергий	

§ 10.	Катализ	84
§ 11.	Гомогенный катализ	87
§ 12.	Гетерогенный катализ	88
§ 13*.	Теория гетерогенного катализа	90
§ 14.	Ферментативный катализ	91

Глава V. Электрохимия 94

§ 1.	Предмет электрохимии	94
§ 2.	Свойства растворов электролитов	94
§ 3.	Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель	97
§ 4.	Буферные растворы	98
§ 5.	Электропроводность растворов электролитов	99
§ 6.	Применение кондуктометрии	103
§ 7.	Электродные процессы. Возникновение потенциала на границе металл — раствор	105
§ 8.	Электродные потенциалы	107
§ 9.	Химические гальванические элементы	108
§ 10.	Концентрационные элементы	111
§ 11.	Окислительно-восстановительные электроды	112
§ 12.	Измерение электродвижущей силы	113
§ 13.	Определение потенциалов электродов	115
§ 14.	Потенциометрическое определение pH	117
§ 15*.	Технические химические источники тока	119
§ 16*.	Коррозия металлов	120

Глава VI. Адсорбция 123

1.	Сорбция, ее виды	123
2.	Адсорбция на границе твердое тело — газ	124
3.	Теория мономолекулярной адсорбции	126
4.	Капиллярная конденсация	126
5.	Адсорбция на границе твердое тело — раствор. Молекулярная адсорбция из растворов	127
6.	Адсорбция электролитов	130
7.	Обменная адсорбция	132
8.	Адсорбция из многокомпонентных растворов. Хроматография	134
9.	Адсорбция на границе раствор — газ	135
	Адсорбция на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей	138
	Смачивание	139

а VII. Коллоидные системы 142

	Дисперсные системы	142
	Классификация дисперсных систем	144
	Получение коллоидных систем. Коллоидное состояние	144
	Очистка коллоидных систем	147
	Оптические свойства коллоидных систем	148
	Ультрамикроскопия коллоидных систем	149
	Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем	150
	Седиментационное равновесие	152

в а VIII. Электрические свойства, стабилизация и коагуляция зелей 154

	Электрокинетические явления	154
	Строение двойного электрического слоя	155
	роение мицеллы гидрозоля	158
	гойчивость коллоидных систем	159

§ 5.	Коагуляция коллоидных растворов	160
§ 6*.	Лиофильные коллоидные системы	163
Глава IX. Структурообразование в дисперсных системах		164
§ 1.	Свободнодисперсные системы	164
§ 2.	Связнодисперсные системы	164
§ 3.	Вязкость структурированных систем	166
Глава X. Микрогетерогенные системы		170
§ 1.	Общие положения	170
§ 2.	Суспензии	170
§ 3.	Эмульсии	172
§ 4.	Пены	175
§ 5.	Аэрозоли	177
§ 6.	Порошки	182
§ 7*.	Дисперсные системы с твердой дисперсионной средой	182
Глава XI. Коллоидные поверхностно-активные вещества		185
§ 1.	Свойства растворов коллоидных ПАВ	185
§ 2.	Строение мицелл коллоидных ПАВ	186
§ 3.	Практическое значение растворов коллоидных ПАВ	188
Глава XII. Высокомолекулярные соединения		191
§ 1.	Строение высокомолекулярных соединений	191
§ 2.	Природные и синтетические высокомолекулярные соединения	192
§ 3.	Конформации макромолекул высокомолекулярных соединений	194
§ 4*.	Фазовые и физические состояния полимеров	195
§ 5.	Взаимодействие полимеров с растворителями	197
§ 6.	Набухание в технологии пищевых производств	200
Глава XIII. Растворы высокомолекулярных соединений		202
§ 1.	Общая характеристика растворов высокомолекулярных соединений	202
§ 2.	Осмотическое давление и вязкость растворов высокомолекулярных соединений	203
§ 3.	Высаливание и коацервация	206
§ 4.	Высокомолекулярные электролиты	207
§ 5.	Белки и свойства их растворов	208
§ 6.	Применение высокомолекулярных веществ для защиты коллоидных растворов и флокуляция	211
§ 7.	Студни	213
<i>Рекомендуемая литература</i>		<i>217</i>
Приложения		218
Предметный указатель		219

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий учебник составлен в соответствии с программой по физической и коллоидной химии для техникумов пищевой промышленности.

Поскольку курс физической и коллоидной химии изучается после курсов физики, математики, неорганической, аналитической и органической химии в учебник не вошли или изложены весьма кратко некоторые разделы этих дисциплин. Так, конспективно написаны «Агрегатные состояния вещества», «Основы химической термодинамики», «Фазовые равновесия и растворы». В то же время подробно дан материал по химической кинетике, адсорбции и поверхностным явлениям, структурообразованию в дисперсных системах, микрогетерогенным системам, высокомолекулярным соединениям и их растворам, коллоидным поверхностно-активным веществам. Это обусловлено важностью указанных разделов для понимания физико-химических и коллоидно-химических основ технологических процессов пищевой промышленности. Многие законы и положения физической и коллоидной химии иллюстрируются примерами из различных пищевых производств.

Поскольку с физико- и коллоидно-химическими процессами связаны многие мероприятия по охране окружающей среды, последние в какой-то степени также отражены в учебнике.

В связи с большим многообразием технологических процессов пищевых производств и их непрерывным развитием в учебник включены параграфы, материал которых представляет интерес для специалистов только какой-либо определенной отрасли пищевой промышленности. (Эти параграфы отмечены звездочкой и могут быть выпущены без нарушения логической последовательности изучения дисциплины.)

Для лучшего усвоения и понимания теоретического материала в некоторых разделах приведены типовые задачи с решениями. Все физические величины выражены преимущественно в Международной системе единиц (СИ).

ВВЕДЕНИЕ

Термин «физическая химия» и определение этой науки впервые были даны М. В. Ломоносовым. В 1752—1754 г. он читал студентам Академии лекции по курсу физической химии, содержание которых приведено в его рукописи «Введение в истинную физическую химию». В своей лаборатории Ломоносов проводил также лабораторные работы по физической химии. Ломоносов дал следующее определение физической химии: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях».

Ломоносову принадлежит ряд открытий, которые легли в основу современной физической химии. Он установил закон постоянства массы при химических реакциях, сформулировал закон сохранения движения, основные положения кинетической теории газов. Во всех своих работах по химии Ломоносов применял количественные методы исследования и указывал на необходимость знания физики и математики при изучении химии. «Химик без знания физики подобен человеку, который всегда должен искать ощупом. И сии две науки так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не может».

Хотя в последующие годы термин «физическая химия» не применялся и выделение физической химии, как самостоятельной науки, не произошло, однако многие работы физиков и химиков того времени можно считать физико-химическими.

Впервые после Ломоносова преподавание курса физической химии ввел Н. Н. Бекетов, академик, профессор Харьковского университета. В 1860 г. он начал читать курс «Отношение физических и химических явлений между собой», который впоследствии был им назван физико-химией.

Первый учебник по физической химии был издан в России в 1876 г. Н. Н. Любавиным*. В 1887 г. В. Оствальд начал читать курс физической химии в Лейпцигском университете. В этом же году начал издаваться журнал по физической химии. Таким образом, эта наука получила официальное признание.

Современная физическая химия изучает много разнообразных явлений и, в свою очередь, разделяется на крупные, практически самостоятельные, области науки — электрохимию, фотохимию, химическую термодинамику и т. д. Но и сегодня основной задачей физической химии является изучение взаимосвязи физических и химических явлений.

Физическая химия — это не только теоретическая дисциплина. Знание законов физической химии позволяет понять сущность химических процессов и сознательно выбирать наиболее благоприятные условия для их практического осуществления. В основе

* Любавин Николай Николаевич (1845—1918), русский физико-химик, профессор Московского университета.

многих процессов, протекающих при производстве металлов и их сплавов, получении пластмасс, химических волокон, удобрений, лекарственных препаратов, неорганических веществ, лежат законы физической химии.

Одним из разделов физической химии, который превратился в самостоятельную науку, является коллоидная химия. В коллоидной химии изучаются свойства систем, в которых одно вещество, находящееся в раздробленном (дисперсном) состоянии в виде частиц, состоящих из множества молекул, распределено в какой-либо среде (такие системы называют коллоидными). В коллоидную химию также в виде самостоятельного раздела входит физико-химия высокомолекулярных соединений или полимеров — природных (белка, целлюлозы, каучука и других) и синтетических, имеющих молекулы очень больших размеров.

Большое значение физическая и коллоидная химия имеет для пищевой технологии. Используемое в пищевой промышленности сырье и получаемые на предприятиях пищевой промышленности продукты питания также в большинстве случаев являются или коллоидными системами, или высокомолекулярными веществами. Такие распространенные в пищевой промышленности технологические операции как уваривание, сепарация, дистилляция, экстракция, кристаллизация и растворение, гидрирование могут быть поняты только на основе законов физической химии. Все биохимические процессы, лежащие в основе ряда пищевых производств, также подчиняются законам физической химии.

На методах физической химии основан и техно-химический контроль пищевых производств: определение кислотности, содержания сахаров, жира, воды, витаминов, белков.

Знание закономерностей физических явлений необходимо для разработки мероприятий по охране окружающей среды. Как правило, сточные воды предприятий содержат большое количество взвешенных частиц, т. е. являются коллоидными системами. Дым заводских труб, выбрасываемый в атмосферу, тоже является коллоидной системой. Методы разрушения этих коллоидных систем, удаления из воды и воздуха частиц веществ, вредных для окружающей природы, основаны на законах физической и коллоидной химии.

Большие заслуги в развитии физической и коллоидной химии принадлежат отечественным ученым — Д. И. Менделееву, Д. П. Коналову, Н. С. Курнакову, Н. А. Меншуткину. Особенно быстро стала развиваться физическая и коллоидная химия в нашей стране после Великой Октябрьской социалистической революции. Работы Н. Н. Семенова, П. А. Ребиндера, Н. А. Шилова, Н. П. Пескова, А. Н. Фрумкина, В. А. Каргина являются ценнейшим вкладом в мировую науку.

АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА**§ 1. Основные агрегатные состояния**

Почти все известные вещества при изменении внешних условий (температура и давление), можно получить в трех состояниях — газообразном, жидком и твердом. Эти состояния называются *агрегатными состояниями*, а переход вещества из одного состояния в другое — *фазовым переходом*. Для некоторых веществ характерно только два или даже одно агрегатное состояние. Например, нафталин или йод при нагревании в обычных условиях переходят из твердого состояния в газообразное, минуя жидкое состояние. Такие вещества как белки, крахмал, каучуки, отличающиеся очень большим размером молекул, не могут быть получены в состоянии газа. Многие твердые химические соединения при нагревании разлагаются и не существуют при нормальном давлении ни в жидком, ни в газообразном состоянии.

Различие между этими тремя агрегатными состояниями определяется силами межмолекулярного притяжения и расстоянием между молекулами. В газе молекулы находятся на очень большом расстоянии друг от друга, силы притяжения между ними ничтожно малы. Поэтому газы имеют небольшую плотность, легко сжимаются, хорошо смешиваются друг с другом и занимают любой предоставленный им объем. В жидкостях расстояние между молекулами невелико и соответственно больше силы притяжения. Поэтому, хотя молекулы жидкости и совершают поступательное или колебательное движение, что определяет текучесть жидкостей, все же объем жидкости сохраняется постоянным, хотя она и легко принимает любую форму. При сжатии жидкости между молекулами возникают значительные силы отталкивания и поэтому жидкости практически несжимаемы. Твердые тела обычно построены из молекул, атомов или ионов, фиксированных в определенном положении. Поэтому твердые тела характеризуются постоянством формы и объема.

В последние годы большое внимание уделяется четвертому агрегатному состоянию — плазменному. Оно возникает при действии на газ какого-либо ионизирующего фактора: температуры в несколько десятков тысяч градусов Цельсия, электрического разряда, мощных электромагнитных излучений. Плазма представляет собой смесь положительно заряженных ионов, атомных ядер и электронов. Плазмой является шаровая молния, из плазмы состоят звезды, солнце и верхние слои атмосферы — ионосфера.

§ 2. Газообразное состояние

При низких давлениях расстояния между молекулами настолько велики, что по сравнению с ними размером молекул можно пренебречь. Объем самих молекул в общем объеме газа настолько мал, что его также можно не учитывать. При больших расстояниях между молекулами практически отсутствуют и силы притяжения между ними. Такое состояние газа называется идеальным. При физических условиях, приближающихся к нормальным — температуре, равной 273 К (0°C) и давлении 101325 Па (760 мм рт. ст.), реальные газы, независимо от их химической природы, можно считать идеальными и применять к ним уравнение состояния идеального газа (*уравнение Клапейрона — Менделеева**):

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

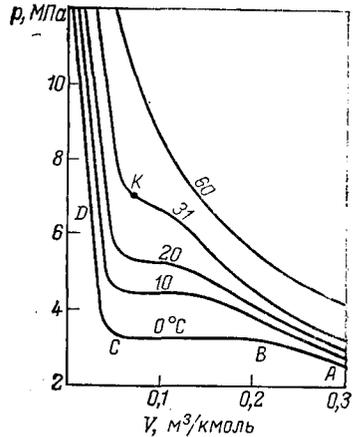
где p — давление газа; V — объем; n — количество газа, моль; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура. В единицах Международной системы (СИ) $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

При экспериментальном исследовании реальных газов оказалось, что они, особенно при высоких давлениях и низких температурах, не следуют уравнению состояния идеального газа. В этих условиях, во-первых, начинают проявляться силы взаимодействия между молекулами и, во-вторых, уже нельзя пренебрегать собственным объемом молекул по сравнению с объемом газа. При достаточно высоких давлениях и низких температурах расстояния между молекулами уменьшаются, а силы взаимодействия так увеличиваются, что вещество из газообразного состояния может перейти в жидкое. Для каждого газа существует предельная температура, выше которой газ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении. Эта температура называется *критической*. Давление, необходимое для сжижения газа при критической температуре, называется *критическим давлением*, а объем одного моля газа при этих условиях — *критическим объемом*.

На рис. 1 приведена графическая зависимость между объемом и давлением диоксида углерода при постоянных температурах. Такие кривые называются изотермами. У изотерм при низких температурах можно выделить три участка: AB , BC и CD . Участок AB , показывающий, что с уменьшением объема давление увеличивается, соответствует газообразному состоянию вещества. Участок BC отвечает переходу газа в жидкость, т. е. равновесию между жидкостью и газом в состоянии насыщенного пара. Участок CD характерен для жидкого состояния, так как даже при очень высоких давлениях объем жидкости практически не меняется. С повышением температуры, участок BC уменьшается и превращается в точку перегиба K . Эта точка и определяет критические параметры газа.

* Клапейрон Бенуа Поль Эмиль (1799—1864), французский физик. В 1820—30 гг. работал в Петербурге в Институте инженеров путей сообщения.

Рис. 1. Изотермы диоксида углерода.



Сжиженные газы находят очень большое промышленное применение. Жидкий диоксид углерода CO_2 широко используют для газирования фруктовых и минеральных вод, приготовления шипучих вин. Жидкий диоксид серы SO_2 применяют как дезинфицирующее средство для уничтожения плесневых грибов в подвалах, погребах, винных бочках, бродильных чанах. Жидкий азот широко применяют в медицине и биологии для получения низких температур при консервировании замораживанием крови и биологических тканей. Так как плотность сжиженных газов достаточно велика, то газы удобно транспортировать в баллонах именно в жидком виде.

Для математического описания поведения реальных газов предложено много уравнений. Самым простым и наиболее распространенным уравнением состояния реального газа является *уравнение Ван-дер-Ваальса**.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1.2)$$

где v — объем одного моля; a и b — постоянные.

Постоянная b учитывает собственный объем молекул, величина a/v^2 — поправка на силу притяжения между молекулами.

Это уравнение для n молей газа (объемом V) имеет следующий вид:

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.3)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса приближенное, оно удовлетворительно описывает поведение реальных газов только при умеренно высоком давлении. Например, для водорода и диоксида углерода расчет по уравнению Ван-дер-Ваальса дает вполне приемлемые результаты при давлении 5—10 МПа. При низких давлениях члены a/v^2 и b можно не учитывать, тогда уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение состояния идеального газа (1.1).

Задачи

1. Вычислите значение газовой постоянной по следующим данным: при температуре 15°C и давлении $1 \cdot 10^5$ Па $1,323 \cdot 10^{-3}$ кг оксида азота (I) N_2O за-

* Ван-дер-Ваальс Ян Дидерик (1837—1923), голландский физик, профессор университета в Амстердаме, лауреат Нобелевской премии (1910).

нимают объем $0,720 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$; молярная масса оксида азота $M = 44 \text{ кг/кмоль}$.
Решение. Находим газовую постоянную из уравнения Клапейрона — Менделеева

$$pV = nRT \quad \text{или} \quad pV = \frac{m}{M} RT \quad (1.1)$$

откуда

$$R = \frac{pVM}{mT}$$

$$T = 273 + 15 = 288 \text{ К}$$

$$R = \frac{1 \cdot 10^5 \cdot 0,720 \cdot 10^{-3} \cdot 44}{1,323 \cdot 10^{-3} \cdot 288} = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

или

$$R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

2. Сколько диоксида углерода вмещается в баллоне емкостью $0,1 \text{ м}^3$ при 20°C под давлением $5 \cdot 10^5 \text{ Па}$? Молярная масса диоксида углерода $M = 44 \text{ кг/кмоль}$.

Решение. Массу газа определяем из уравнения

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad \text{или} \quad m = \frac{pVM}{RT}$$

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}; \quad T = 273 + 20 = 293 \text{ К}$$

$$m = \frac{5 \cdot 10^5 \cdot 0,1 \cdot 44}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 293} = 0,903 \text{ кг}$$

§ 3. Жидкое состояние

В отличие от газов жидкости характеризуются более сложным внутренним строением. Между молекулами жидкости действуют достаточно большие силы взаимного притяжения, что определяет и высокую плотность жидкостей, и своеобразный характер молекулярного движения. Тепловое движение молекулы жидкости включает колебательное и поступательное движения. Каждая молекула в течение какого-то времени колеблется около определенной точки равновесия, затем перемещается и снова занимает новое равновесное положение. Силы межмолекулярного притяжения не дают молекулам при их движении далеко отходить друг от друга. Суммарный эффект взаимного притяжения молекул можно представить как внутреннее давление жидкостей, которое достигает очень больших значений. Этим и объясняется, что практически жидкости несжимаемы и при высоких давлениях сохраняют постоянство объема. Так, для уменьшения объема воды на 1% требуется давление в $196,1 \text{ МПа}$.

Многие жидкости состоят из полярных молекул. В этих молекулах электрические заряды неравномерно распределены между атомами, поэтому в одной части молекулы преобладают отрицательные заряды, а в другой — положительные. Между полярными молекулами может возникнуть притяжение вследствие электро-

статического взаимодействия частей молекул, имеющих различные по знаку заряды. В результате образуются агрегаты, состоящие из двух и большего числа молекул. Образование таких молекулярных агрегатов называется *ассоциацией*, а подобные жидкости получили название *ассоциированных жидкостей*. К ним относятся вода, ацетон, спирты. С повышением температуры увеличивается тепловое движение молекул и агрегаты могут распадаться. Ассоциированные жидкости обладают более высокой диэлектрической проницаемостью, меньшей летучестью и большей теплотой испарения.

Методами рентгеновского анализа доказано, что в жидкостях есть некоторая упорядоченность в пространственном расположении молекул в отдельных микрообъемах. Вблизи каждой молекулы жидкости наблюдается закономерное расположение других молекул — так называемый ближний порядок. При удалении от нее на некоторое расстояние, эта закономерность нарушается. Во всем же объеме жидкости порядка в расположении частиц нет.

§ 4. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия

Поверхность жидкости, соприкасающаяся с другой средой, например, с ее собственным паром, находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Эти особые условия возникают потому, что молекулы поверхностного слоя в отличие от молекул в ее глубине, подвергаются неодинаковому притяжению молекул жидкости и газа. Каждая молекула внутри жидкости со всех сторон притягивается соседними молекулами, расположенными на расстоянии радиуса сферы действия межмолекулярных сил (рис. 2). В результате силы притяжения компенсируются, поэтому равнодействующая этих сил равна нулю. У молекул поверхностного слоя части сферы действия межмолекулярных сил находятся в газовой фазе. Так как плотность газа меньше плотности жидкости, то равнодействующая всех сил притяжения будет направлена внутрь жидкости перпендикулярно ее поверхности.

Таким образом, поверхностные молекулы жидкости всегда находятся под действием силы, стремящейся втянуть их внутрь. Это приводит к тому, что поверхность жидкости всегда стремится сократиться. Этим объясняется и шарообразная форма капли жидкости (шар имеет минимальную поверхность) и идеально гладкая поверхность жидкости в широком сосуде.

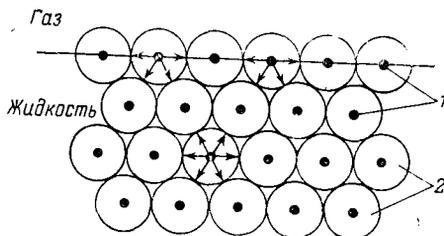


Рис. 2. Схема действия межмолекулярных сил внутри жидкости и на ее поверхности.

1 — молекулы; 2 — сфера действия сил.

При увеличении поверхности, например при сжатии капли или растяжении жидкой пленки, некоторое число молекул из глубины жидкости переходит на поверхность. Этот процесс переноса молекул из равновесного состояния в особое состояние молекул поверхностного слоя требует затраты внешней работы. Работа увеличения площади поверхности жидкости переходит в потенциальную энергию молекул поверхностного слоя — *поверхностную энергию*. Поверхностная энергия, отнесенная к единице поверхности, получила название *поверхностного натяжения*:

$$\sigma = F/S$$

где σ — поверхностное натяжение; F — поверхностная энергия; S — площадь поверхности.

В единицах СИ поверхностное натяжение выражается в Дж/м² или Н/м. Поверхностное натяжение для различных жидкостей неодинаково, особенно велико поверхностное натяжение у воды ($7,3 \cdot 10^{-2}$ Н/м).

Поверхностное натяжение можно вычислить, зная массу капли жидкости в момент отрыва ее от капилляра по уравнению

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi r}$$

где r — радиус капилляра; σ — поверхностное натяжение; g — ускорение свободного падения.

Массу одной капли находят по уравнению

$$m = \frac{V\rho}{n}$$

где n — число капель в объеме V жидкости, вытекающей из капилляра; ρ — плотность жидкости.

Подставив это значение массы в предыдущее уравнение, получим

$$\sigma = \frac{V\rho g}{2\pi r n}$$

Если две жидкости, занимающие одинаковые объемы, поочередно пропускают через один и тот же капилляр, то

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\rho_1 n_2}{n_1 \rho_2}$$

откуда находим

$$\sigma_1 = \sigma_2 \frac{\rho_1 n_2}{n_1 \rho_2}$$

Для определения поверхностного натяжения через установленный вертикально капилляр пропускают определенный объем исследуемой жидкости и считают капли, отрывающиеся от капилляра. Затем пропускают через капилляр такой же объем жидкости

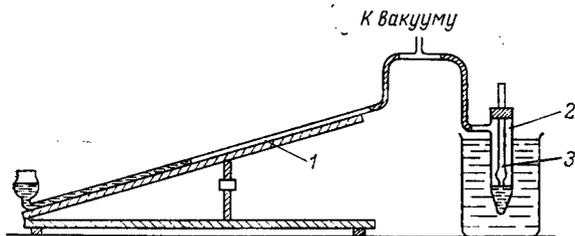


Рис. 3. Прибор Ребиндера для измерения поверхностного натяжения:
1 — манометр; 2 — пробирка с патрубком для исследуемой жидкости; 3 — капилляр.

с известным поверхностным натяжением, обычно воду. Зная число капель n_1 и n_2 в объеме V для двух жидкостей и их плотность, вычисляют поверхностное натяжение исследуемой жидкости.

Поверхностное натяжение можно определить также по высоте поднятия жидкости в капилляре, стенки которого она хорошо смачивает. В этом случае поверхностное натяжение вычисляют по уравнению

$$\sigma = rh\rho g/2$$

где h — высота подъема жидкости; g — ускорение свободного падения.

Наиболее удобным и универсальным методом определения поверхностного натяжения является метод наибольшего давления пузырьков. Сущность этого метода заключается в определении давления, которое необходимо для отрыва пузырька воздуха от капилляра, погруженного в жидкость; это давление пропорционально поверхностному натяжению. Тогда, для двух жидкостей

$$p_1/p_2 = \sigma_1/\sigma_2$$

где p_1 и p_2 — давления, при которых от капилляра отрываются пузырьки воздуха в исследуемой и стандартной жидкости.

Поверхностное натяжение методом наибольшего давления пузырьков измеряют с помощью прибора Ребиндера (рис. 3). Основной частью этого прибора является толстостенный капилляр 3, конец которого касается поверхности исследуемой жидкости, находящейся в пробирке 2. В этой пробирке создают разрежение и измеряют разность между атмосферным давлением и давлением внутри пробирки по высоте подъема жидкости в наклонном манометре 1. При определенном разрежении через жидкость из капилляра проскакивает пузырек воздуха. Скорость проскакивания пузырьков необходимо регулировать так, чтобы время образования каждого пузырька составляло 10—20 с. Для двух жидкостей с поверхностным натяжением σ_1 и σ_2 получим:

$$\sigma_1/\sigma_2 = h_1/h_2$$

где h_1 и h_2 — высота подъема жидкости в трубке манометра

Откуда

$$\sigma_1 = \sigma_2 \frac{h_1}{h_2}$$

Обычно измерение начинают с определения h_2 для дистиллированной воды, поверхностное натяжение которой σ_2 известно. Затем определяют h_1 для исследуемой жидкости и вычисляют поверхностное натяжение σ_1 .

Все эти методы позволяют определять поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом (точнее с ее насыщенным паром). Если же жидкость граничит не с воздухом, а с другой жидкостью (более плотной средой), то поверхностное натяжение будет меньше. Так, поверхностное натяжение воды на границе с воздухом $7,3 \cdot 10^{-2}$ Н/м, а на границе с бензолом $3,3 \cdot 10^{-2}$ Н/м.

С повышением температуры ослабевают силы взаимного притяжения между молекулами, уменьшается по линейному закону и поверхностное натяжение. Основываясь на этом, Д. И. Менделеев (1860) пришел к выводу, что должна быть температура, при которой поверхностное натяжение равно нулю, т. е. температура, выше которой жидкое состояние невозможно. Эта температура Д. И. Менделеевым была названа температурой абсолютного кипения (теперь это критическая температура).

От поверхностного натяжения зависит способность жидкости смачивать поверхности твердых тел. Подъем жидкости в тонких капиллярах, так называемое капиллярное впитывание, играющее важную роль в таких процессах, как пропитка жидкостями пористых материалов, миграция влаги в почве, водоснабжение растений, также определяется поверхностным натяжением. Размер капель распыляемой жидкости и размер пузырьков газа, продуваемого через жидкость, связаны с поверхностным натяжением.

§ 5. Вязкость жидкостей

Жидкости обладают свойством, известным под названием *вязкости*, проявляющейся в сопротивлении жидкости при перемещении одной ее части относительно другой, например при перемешивании. Течение можно рассматривать как перемещение тонких слоев жидкости, движущихся параллельно друг другу (рис. 4). Слой жидкости, непосредственно прилегающий к твердой поверхности (например, к стенке капилляра), можно считать неподвижным. Чем дальше слои жидкости отстоят от твердой поверхности, тем скорость их движения будет больше. Благодаря этому между

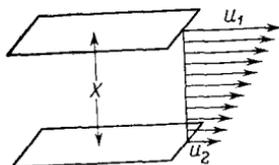


Рис. 4. Распределение скоростей движения жидкости между двумя параллельно движущимися слоями.

слоями возникает сила внутреннего трения. Эта сила F определяется по уравнению Ньютона:

$$F = \eta \frac{du}{dx} S \quad (1.4)$$

где du/dx — градиент скорости в направлении, перпендикулярном движению жидкости; η — коэффициент внутреннего трения, или коэффициент вязкости, или динамическая вязкость; S — поверхность трущихся слоев.

Если принять $S = 1 \text{ м}^2$, $du/dx = 1 \text{ м/с}$ на 1 м и $F = 1 \text{ Н}$, то из уравнения (1.4) получим единицы измерения вязкости

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{dx}{du}; \quad [\eta] = \frac{\text{Н} \cdot \text{м} \cdot \text{с}}{\text{м}^2 \cdot \text{м}} = \frac{\text{Н}}{\text{м}^2} \cdot \text{с} = \text{Па} \cdot \text{с}$$

Вязкость, равная $1 \text{ Па} \cdot \text{с}$ соответствует вязкости такой жидкости, у которой при градиенте скорости 1 м/с на 1 м сила трения между слоями площадью в 1 м^2 равна 1 Н . Значения вязкости некоторых жидкостей приведены в табл. 1.

С повышением температуры увеличиваются средние расстояния между молекулами жидкости, ослабляется взаимное притяжение между ними и, следовательно, уменьшается сила трения междудвигающимися слоями, т. е. вязкость жидкости уменьшается (табл. 2).

Вязкость является очень важной физико-химической характеристикой жидкостей. Ее необходимо учитывать при различных технических расчетах, например при определении расхода энергии на перемешивание жидкости, на перемещение ее по трубопроводам. Во многих случаях по вязкости судят о готовности или качестве продуктов или полупродуктов пищевых производств. Например,

Таблица 1. Вязкость жидкостей при 20°C

Жидкость	Вязкость, мПа·с	Жидкость	Вязкость, мПа·с
Вода	1,005	Глицерин	1490
Бензол	0,649	Четыреххлористый углерод	0,969
Этанол	1,200	Сероуглерод	0,365
Хлороформ	0,570	Ртуть	1,554

Таблица 2. Вязкость воды при разных температурах

Температура, $^\circ\text{C}$	Вязкость, мПа·с						
0	1,792	60	0,469	30	0,801	90	0,316
10	1,308	70	0,406	40	0,656	100	0,284
20	1,005	80	0,356	50	0,549		

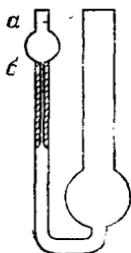


Рис. 5. Капиллярный вискозиметр.

при изготовлении шоколадных изделий одним из основных полупродуктов является какао тертое, получаемое при дроблении и размоле какао-бобов. Какао тертое имеет жидкую консистенцию и его вязкость не должна быть выше 6 Па·с. Чем ниже вязкость какао тертого, тем легче в дальнейшем идут процессы обработки и формования шоколада.

Определение вязкости жидкости

Приборы для измерения вязкости называются вискозиметрами. Широко распространены капиллярные вискозиметры, в которых вязкость определяется по времени вытекания определенного объема жидкости через капилляр. Один из капиллярных вискозиметров показан на рис. 5. При работе с вискозиметром этого типа определяют время вытекания жидкости, заключенной в объеме между метками *a* и *b*.

Для расчета вязкости применяют формулу Пуазейля*:

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8Vl} p\tau \quad (I.5)$$

где r — радиус капилляра; l — длина капилляра; V — объем вытекающей жидкости; p — давление, под которым жидкость протекает через капилляр; τ — время вытекания.

На практике обычно определяют *относительную вязкость*, т. е. отношение вязкости испытуемой жидкости η к вязкости какой-либо другой жидкости η_0 , которая известна. Тогда, для одного и того же вискозиметра из уравнений Пуазейля можно получить отношение:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{p\tau}{p_0\tau_0}$$

Если обе жидкости протекают через капилляр под давлением собственного веса, то отношение p/p_0 можно заменить отношением их плотностей ρ/ρ_0

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho\tau}{\rho_0\tau_0}$$

откуда

$$\eta = \eta_0 \frac{\rho\tau}{\rho_0\tau_0} \quad (I.6)$$

* Пуазейль Жан Луи Мари (1799—1869), французский врач и физик, член Французской медицинской академии.

Вязкость можно определить и по скорости свободного падения в жидкости шарика известного объема и массы. В этом случае коэффициент вязкости вычисляют по уравнению Стокса*:

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\rho - \rho_0)}{u} g$$

где r — радиус шарика; ρ и ρ_0 — плотность материала шарика и жидкости соответственно; u — скорость падения шарика; g — ускорение свободного падения.

Для определения вязкости различных пищевых масс широкое распространение получили ротационные вискозиметры.

Первая конструкция ротационного вискозиметра была предложена Ф. Н. Шведовым**. Основной частью этого прибора являются два соосных цилиндра, в кольцевой промежуток между которыми помещают исследуемую жидкость. Наружный цилиндр вращается с постоянной скоростью, вместе с ним перемещается и жидкость, передавая вращение внутреннему цилиндру. Последний подвешен на упругой нити и может только поворачиваться на какой-то угол. Чем больше вязкость жидкости, тем больше угол поворота внутреннего цилиндра.

В ротационном вискозиметре М. П. Воларовича*** (рис. 6) исследуемая жидкость помещается в кольцевой промежуток между наружным 1 и внутренним 2 цилиндрами. При падении грузов 3, подвешенных на нити 4, вращается шкив 5 и находящийся на одной оси с ним внутренний цилиндр. Определяют частоту вращения внутреннего цилиндра. Чем больше вязкость жидкости, тем он медленнее вращается.

Вязкость жидкости рассчитывают по формуле

$$\eta = \kappa \frac{m - m_0}{n}$$

где m — масса груза, вращающего внутренний цилиндр вискозиметра; m_0 — масса груза, необходимого для преодоления трения в подшипниках (1—2 г); n — частота вращения внутреннего цилиндра; κ — постоянная, зависящая от радиусов внешнего и внутреннего цилиндров, шкива и высоты части вращающегося цилиндра, погружаемой в жидкость.

Цилиндры вискозиметра во время измерений помещают в термостат.

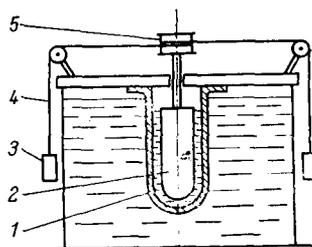


Рис. 6. Ротационный вискозиметр:

1 — наружный цилиндр; 2 — внутренний цилиндр; 3 — груз; 4 — нить; 5 — шкив.

* Стокс Джордж Габриель (1819—1903), английский физик.

** Шведов Федор Никифорович (1840—1905), русский физико-химик.

*** Воларович Михаил Павлович (1900), советский физико-химик и геофизик. Лауреат Государственной премии (1973).

§ 6*. Вода

Вода является самым распространенным и необходимым для жизни химическим соединением. Например, только океаны содержат $1,4 \cdot 10^9$ км³ воды, что соответствует массе $1,4 \cdot 10^{21}$ кг. В теле человека она составляет приблизительно 65% его массы, а в некоторых тканях, таких как мозг и легкие, — около 80%.

Вода является прекрасным растворителем, особенно для различных электролитов. Такие органические жидкости как бензин, бензол, спирты, эфиры, хорошо растворяющие жиры, масла и другие органические вещества, практически не растворяют электролиты. Благодаря высокой растворяющей способности вода участвует во всех биологических процессах, связанных с усвоением и переносом питательных веществ и продуктов обмена. Многие химические процессы идут или при участии воды как компонента реакции, или в водной среде.

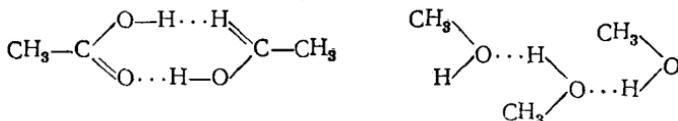
По физическим свойствам вода резко отличается от всех других жидкостей и эти отличия определяют ее биологическое значение. Так, по сравнению с гидридами неметаллов шестой группы периодической системы элементов (H₂Te, H₂Se, H₂S) вода имеет аномально высокие температуры плавления и кипения. Если бы вода была обычным, похожим на эти гидриды, веществом, то ее температура плавления должна быть около минус 100 °С, а температура кипения около минус 80 °С. Действительное значение температуры плавления на 100 °С, а точки кипения на 180 °С выше.

Аномалия наблюдается и при сравнении плотности жидкой воды и льда. У большинства веществ при переходе жидкости в твердое состояние плотность возрастает и объем уменьшается. Вода же в жидком состоянии имеет большую плотность, чем лед, а при замерзании воды объем увеличивается. Так, при 0 °С объем одного грамма льда равен 1,0905 см³, а жидкой воды 1,0001 см³. Обычно с повышением температуры плотность жидкостей уменьшается; при нагревании же воды от 0 °С до 4 °С плотность возрастает.

Особенности физических свойств воды определяются строением ее молекул и характером межмолекулярных связей.

Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, расположенных не на одной линии, а под углом относительно друг друга (рис. 7). Расстояние между центрами атомов кислорода и водорода около 0,1 нм, угол равен 104,5°. Электрические заряды в молекуле воды распределены неравномерно. Электроны связи O—H смещены к атому кислорода, в результате чего атомы водорода приобретают положительные заряды, а атом кислорода заряжается отрицательно. Такие молекулы, у которых в одной части сконцентрирован отрицательный заряд, а в другой положительный, как известно, называются полярными. Полярность молекул воды оказывает влияние на многие ее свойства. Взаимодействие между полярными молекулами приводит к объединению их в относительно устойчивые ассоциаты (рис. 8). Еще в большей степени подобное взаимодействие наблюдается при растворении в воде электролитов. В результате у каждого иона электролита образуется оболочка из молекул воды — гидратная оболочка.

Если атом водорода соединен в молекуле с атомом сильно электроотрицательного элемента, например в молекуле воды с атомом кислорода, то его единственный электрон вытягивается к атому электроотрицательного элемента, а атом водорода превращается в протон. Положительный протон может притягиваться электронными оболочками электроотрицательных атомов других молекул, вследствие чего возникает связь, получившая название водородной. Водородная связь — это как бы вторая валентность водородного атома. Такая связь возникает не только между молекулами воды. Она характерна и для ряда других веществ, например, фтористоводородной и цианистоводородной кислот, органических кислот, некоторых спиртов:



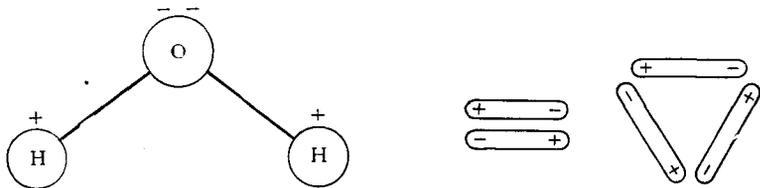


Рис. 7. Строение молекулы воды.

Рис. 8. Схема взаимодействия полярных молекул.

Водородная связь менее прочна, чем химические связи, но значительно прочнее обычных межмолекулярных связей.

Благодаря водородным связям при замерзании воды ее молекулы определенным образом располагаются в пространстве, образуя кристаллическую структуру льда. Эта структура очень ажурна, в ней имеются пустоты, размер которых превышает размеры молекулы воды. При плавлении льда такая рыхлая структура частично разрушается, от нее отрываются отдельные молекулы, которые и входят в эти пустоты. Число молекул в единице объема возрастает, а, следовательно, увеличивается и плотность. Поэтому объем воды, образующийся при плавлении, будет меньшим по сравнению с объемом льда.

При дальнейшем нагревании воды водородные связи разрываются в его большей степени, однако, освобождаемые молекулы воды продолжают входить в еще сохранившиеся остатки кристаллической структуры льда и плотность воды увеличивается. Только при температуре выше $+4^{\circ}\text{C}$ начинает преобладать тепловое движение молекул, объем ее начинает возрастать, а плотность уменьшаться.

К сожалению, особенности внутреннего строения воды в достаточной степени еще не изучены и ряд явлений пока не нашли объяснения. Так, экспериментально установлено, что магнитное поле влияет на ряд свойств воды. Уменьшается смачиваемость твердых тел водой после воздействия на нее магнитного поля, усиливается агрегация частиц суспензий (взвесей) и увеличивается скорость их оседания; после магнитной обработки ускоряется кристаллизация солей из водных растворов. Последнее свойство уже нашло практическое применение при подготовке воды, идущей на питание котельных установок для уменьшения образования в них накипи. Особые свойства воды не теряются сразу же после прекращения действия магнитного поля, какое-то время вода их сохраняет. Механизм же влияния магнитной обработки воды на ее свойства пока совершенно неясен. Нет объяснения и причин различия в свойствах обычной воды и воды талой, полученной после таяния льда.

§ 7. Твердое состояние

Для твердых тел характерна способность сохранять не только объем, как это наблюдается у жидкостей, но и форму. Сохранение формы является главным внешним отличием твердых тел от жидких и газообразных.

Все твердые тела делят на *кристаллические* и *аморфные*. В кристаллических телах атомы, молекулы или ионы расположены в определенном, характерном для каждого вещества порядке, и этот порядок распространяется на весь объем (так называемый дальний порядок).

В аморфных же телах упорядоченное расположение частиц распространяется, так же как и в жидкостях, только на соседние

частицы (ближний порядок). Во всем же объеме аморфного тела порядка в расположении частиц нет. В этом отношении аморфные тела можно рассматривать как жидкости с аномально большой вязкостью.

Очень часто аморфная и кристаллическая формы являются различными состояниями одного и того же вещества. Так, диоксид кремния SiO_2 встречается в природе и в форме хорошо образованных кристаллов кварца (горный хрусталь), и в аморфном виде — минерал кремень. Известен кристаллический и аморфный углерод.

Кристаллическое состояние является более устойчивым, обычно постепенно вещество переходит из аморфного состояния в кристаллическое. В обычных условиях этот процесс идет очень медленно, повышение температуры может его ускорить.

Порядок в пространственном расположении частиц (атомов, молекул, ионов) у кристаллических тел — *пространственная кристаллическая решетка* — определяет основные внешние признаки кристаллического состояния. Этими признаками являются:

- 1) определенная и резко выраженная температура плавления (перехода в жидкое состояние);
- 2) определенная геометрическая форма одиночных кристаллов;
- 3) анизотропия.

Анизотропия — это неодинаковость физических свойств кристалла в разных направлениях. Такие свойства, как механическая прочность, теплопроводность, электропроводность, показатель преломления, измеренные у кристаллов по разным осям, могут быть различными. У аморфных же тел (так же как и у жидкостей и газов) анизотропии нет.

По виду структурных элементов, из которых построена кристаллическая решетка, и действующих между ними сил различают четыре типа кристаллов: молекулярные, атомные, ионные и металлические (рис. 9).

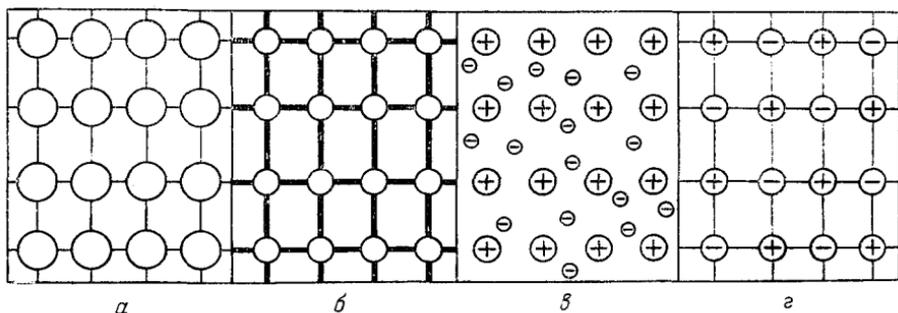


Рис. 9. Схемы кристаллических решеток:

а — молекулярная; б — атомная; в — металлическая; г — ионная.

В *молекулярных* кристаллах структурными элементами кристаллической решетки являются полярные или неполярные молекулы. Так как силы взаимодействия между молекулами относительно слабы, то вещества с такой кристаллической решеткой обладают малой твердостью, низкими температурами плавления и кипения. Типичными примерами веществ с молекулярной кристаллической решеткой являются нафталин, сахароза, глюкоза, твердые диоксид углерода и бензол.

Если структурным элементом кристаллической решетки являются атомы, связанные ковалентными связями, то такие решетки называются *атомными*. Прочные ковалентные связи придают веществам с атомной решеткой большую твердость, высокую температуру плавления, малую растворимость. К веществам с атомной решеткой относятся, например, алмаз, кремний, бор.

Ионные кристаллические решетки характерны для большинства неорганических соединений. Они образованы правильно чередующимися в пространстве положительно и отрицательно заряженными ионами. Силы взаимодействия между ионами достаточно велики, поэтому вещества с ионной решеткой обладают большой прочностью, высокой температурой плавления. Растворы их в воде или расплавы хорошо проводят электрический ток.

Металлы имеют кристаллические решетки, построенные из положительно заряженных ионов, в промежутках между ними находятся электроны, которые, переходя от одного иона к другому, осуществляют между ними достаточно прочную связь. Эти свободные электроны определяют типичные свойства металлов — высокую теплопроводность и электропроводность, хорошую пластичность даже в холодном состоянии.

Наряду с указанными типами кристаллических решеток известны смешанные и переходные решетки с различными типами связей. Например, в кристаллогидратах имеет место одновременно ионная связь между катионом и анионом соли, ковалентная между атомами аниона и связь между ионами и полярными молекулами воды.

Между типичными кристаллическим и аморфным состояниями веществ возможно и промежуточное, которое получило название *стеклообразного состояния*. В стеклообразном состоянии могут находиться неорганические вещества (Al_2O_3 , B_2O_3 , SiO_2), сахара и органические полимеры.

Структуру стекол по Лебедеву* можно рассматривать как скопление микроструктурных образований, аналогичных по строению кристаллической решетке данного вещества. Эти микроструктурные образования — *кристаллиты* — не просто обломки кристаллов. В своей центральной части кристаллиты имеют упорядоченное строение, близкое к нормальной кристаллической решетке, по

* Лебедев Александр Алексеевич (1893—1969), советский физик, академик, Герой Социалистического Труда (1957).

мере перехода к периферии, структура кристаллитов все более и более нарушается, так что между кристаллитами имеются зоны с аморфным распределением частиц.

Вопросы для повторения

1. Что такое идеальный и реальный газы? При каких условиях свойства реального газа приближаются к свойствам идеального?
2. Каков физический смысл постоянных в уравнении состояния реального газа?
3. Какими характерными свойствами отличаются твердые кристаллические тела от аморфных?
4. Чем определяются свойства кристаллических тел?
5. Какие известны основные типы кристаллических решеток?
6. Чем обусловлена малая сжимаемость жидкостей?
7. Как возникает поверхностное натяжение у жидкостей и что влияет на его величину?
8. Каковы причины возникновения внутреннего трения (вязкости) у жидкостей?
9. На каких принципах основаны методы измерения вязкости?
10. Чем отличается ближний порядок в расположении молекул жидкости от дальнего?
11. Как зависит вязкость жидкостей от температуры?
12. Какие единицы измерения по международной системе поверхностного натяжения и вязкости?

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

**§ 1. Содержание химической термодинамики.
Первое начало термодинамики**

Термодинамика — это наука, которая изучает законы взаимного превращения различных видов энергии при физических и химических процессах, определяет зависимость энергетического эффекта этих процессов от условий их протекания. Термодинамика также позволяет установить принципиальную возможность самопроизвольного течения любых процессов в данных условиях.

В химической термодинамике рассматриваются основные термодинамические законы применительно к химическим и физико-химическим процессам. В частности, в химической термодинамике изучаются:

1) соотношение между теплотой и другими формами энергии в процессе химических реакций; 2) возможность самопроизвольного течения химической реакции в данных условиях; 3) условия, при которых химическая реакция находится в состоянии равновесия.

Теоретической основой химической термодинамики являются два основных закона естествознания — первое и второе начала термодинамики.

Первое начало термодинамики непосредственно связано с законом сохранения и превращения энергии, который устанавливает эквивалентность ее форм. Впервые этот закон в общем виде был сформулирован М. В. Ломоносовым (1760), а впоследствии был развит в работах Р. Майера, Г. Гельмгольца, Д. Джоуля и Э. Ленца в сороковых годах прошлого века. Этот закон является универсальным и подтверждается всем опытом человечества.

Закон сохранения и превращения энергии может быть сформулирован следующим образом:

Во всех явлениях природы энергия не может исчезнуть бесследно или возникнуть из ничего. Энергия может только превращаться из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях.

§ 2. Внутренняя энергия

Все тела в природе независимо от их агрегатного состояния обладают определенным запасом энергии. Эта энергия складывается из кинетической энергии молекул, включающей энергию поступательного и вращательного движения, энергии колебательного дви-

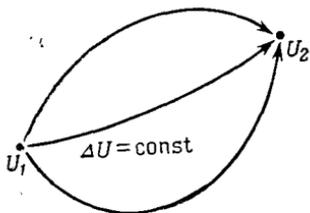
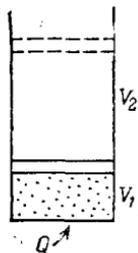


Рис. 10. Схема, иллюстрирующая независимость изменения внутренней энергии от пути процесса.

Рис. 11. Схема, иллюстрирующая первое начало термодинамики.



жения атомов, энергии электронов, внутриядерной энергии, энергии взаимодействия молекул и т. д. Все перечисленные энергии, за исключением кинетической энергии тела и потенциальной энергии положения его в пространстве, составляют внутреннюю энергию.

Тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособляемых от окружающей среды, в термодинамике принято называть термодинамической системой или просто системой. Если система имеет постоянный объем и не имеет возможности обмена веществом или энергией с окружающей средой, то такую систему считают изолированной. В изолированной системе внутренняя энергия постоянна и определяется природой составляющих ее веществ, их массой и условиями существования, т. е. является функцией состояния.

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, можно только измерить изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Если термодинамическая система с внутренней энергией U_1 , переходит в другое состояние с энергией U_2 (рис. 10), то изменение внутренней энергии ΔU не зависит от пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояния системы, определяемых параметрами состояния (p, V, T).

В качестве примера простейшей термодинамической системы рассмотрим газ, находящийся в цилиндре с поршнем (рис. 11). При подводе к нему теплоты Q газ нагревается (увеличивается его внутренняя энергия U) и расширяется (совершается работа A). Тогда можно записать, что

$$Q = \Delta U + A \quad (\text{II.1})$$

Теплота Q , подводимая к системе, расходуется частично на увеличение внутренней энергии системы ΔU и частично на совершение работы против внешних сил A . Приведенное уравнение представляет собой аналитическое (математическое) выражение первого начала термодинамики.

Изменение внутренней энергии ΔU считается положительным, если в данном процессе внутренняя энергия возрастает. Теплота, поглощаемая системой, положительна. Работа положительна, если система совершает ее над окружающей средой, если же внешние силы совершают работу над системой, то она отрицательна.

§ 3. Энтальпия

Уравнение первого начала термодинамики применительно к процессам, в которых совершается только работа расширения ($p = \text{const}$) имеет следующий вид:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad A = p\Delta V \quad (II.2)$$

или

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

Из этого уравнения можно получить, что

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Если обозначить

$$U + pV = H \quad (II.3)$$

то

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (II.4)$$

Так как p и V — параметры состояния, а U — функция состояния, то и H также является функцией состояния, т. е. ее изменение не зависит от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояний системы. Эта величина получила название *энтальпии*.

Из уравнения (II.4) видно, что теплота, поглощаемая системой при постоянном давлении, равна приросту энтальпии ΔH .

Если же процесс протекает без изменения объема, т. е. $V_2 - V_1 = 0$, то из уравнения (II.2) получим

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U \quad (II.5)$$

Разница между величинами ΔU и ΔH достаточно велика для систем, содержащих вещества в газообразном состоянии. Для систем, вещества которых находятся в жидком или кристаллическом состоянии, в обычных условиях различие в величинах ΔU и ΔH можно пренебречь.

§ 4. Термохимия. Закон Гесса

При химических реакциях происходит изменение внутренней энергии (энтальпии) системы, так как внутренняя энергия (энтальпия) веществ, взятых для реакции, обычно отличается от внутренней энергии продуктов реакции. Если внутренняя энергия продуктов реакции меньше чем у веществ взятых, т. е. $U_2 < U_1$, то разность внутренних энергий ΔU выделяется в виде теплоты. При увеличении внутренней энергии ($U_2 > U_1$) реакция идет с поглощением тепла.

Количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при реакции, называется *тепловым эффектом реакции*. Если реакция протекала при постоянном объеме, то согласно уравнению (II.5)

тепловой эффект реакции будет $Q_V = \Delta U$. Если реакция протекает при постоянном давлении, то согласно уравнению (II.4) тепловой эффект реакции равен $Q_p = \Delta H$.

Раздел физической химии, в котором изучаются тепловые эффекты химических реакций и переходов из одного агрегатного состояния в другое, называется *термохимией*.

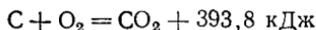
Процессы, в которых теплота выделяется, называют *экзотермическими*; процессы, протекающие с поглощением теплоты, называют *эндотермическими*.

Исторически сложилось, что в термохимии тепловые эффекты экзотермических реакций считаются положительными, а эндотермических — отрицательными. Для избежания путаницы в системе знаков термохимических и термодинамических величин, для термохимических величин иногда используют обозначения \bar{Q}_V и \bar{Q}_p . Тогда

$$\bar{Q}_V = -Q_V \quad \text{и} \quad \bar{Q}_V = -\Delta U \quad (\text{II.6})$$

$$\bar{Q}_p = -Q_p \quad \text{и} \quad \bar{Q}_p = -\Delta H \quad (\text{II.7})$$

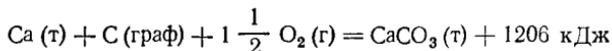
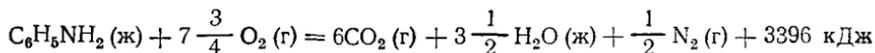
Для различных расчетов в термохимии пользуются не химическими, а термохимическими уравнениями реакций. В термохимическом уравнении в правой части указывают величину и знак теплового эффекта, например:



Это термохимическое уравнение следует понимать так: один моль атомов углерода (масса 12 г) соединяясь с одним молем молекул кислорода (масса 32 г) дает один моль молекул диоксида углерода (масса 44 г) и при этом выделяется 393,8 кДж теплоты.

В термохимических уравнениях стехиометрические коэффициенты обозначают число участвующих в реакции молей и поэтому в них можно пользоваться дробными коэффициентами.

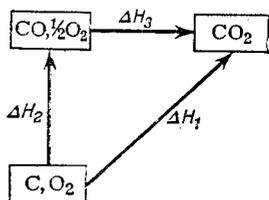
В термохимических уравнениях указывается также агрегатное состояние вещества и его кристаллическая форма, например:



Основным законом термохимии является закон Гесса* (1840), который устанавливает, что **тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных состояний и путей перехода.**

* Гесс Герман Иванович (1802—1850), академик, профессор Петербургского горного института.

Рис. 12. Схема, иллюстрирующая закон Гесса.



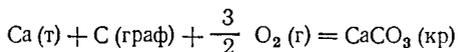
Закон Гесса является совершенно точным только для процессов, протекающих при постоянном объеме (тогда $\bar{Q}_V = -\Delta U$), или при постоянном давлении (тогда $\bar{Q}_p = -\Delta H$). В качестве примера рассмотрим реакцию образования диоксида углерода. Его можно получить, непосредственно сжигая уголь. Но можно также провести процесс в две стадии, получая на первой из них CO и сжигая его на второй стадии до CO₂ (рис. 12). Закон Гесса позволяет для данного случая связать тепловые эффекты этих трех процессов уравнением:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Если два из этих тепловых эффектов известны, то легко вычислить и третий. Пользуясь законом Гесса, можно рассчитать тепловые эффекты таких реакций, которые или трудно реализовать, или невозможно довести до конца. В этих случаях в расчетах используют или теплоты образования, или теплоты сгорания.

§ 5. Теплоты образования и сгорания химических соединений

Теплотой образования данного соединения называется количество выделенного или поглощенного тепла при образовании одного моля его из соответствующих простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии при данных условиях. Например, теплота образования карбоната кальция равна тепловому эффекту реакции образования одного моля кристаллического карбоната кальция из металлического кальция, углерода (в виде графита) и газообразного кислорода



Теплоты (энтальпии) образования наиболее устойчивых простых веществ (N₂, H₂, O₂ и т. д.) приняты равными нулю. Обычно теплоты образования вычисляются для стандартных условий: 25 °С и 101,3 кПа и называются *стандартными теплотами*. Иногда в таблицах даются не стандартные теплоты образования, а стандартные энтальпии образования (см. уравнение II.7), которые обозначаются ΔH_{298}° .

Пользуясь табличными значениями теплот (энтальпий) образования, можно рассчитывать тепловой эффект любой реакции,

так как из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между теплотами (энтальпиями) образования продуктов реакции и теплотами (энтальпиями) образования исходных веществ.

$$\Delta H_x = \sum (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{кон}} - \sum (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{нач}} \quad (II.8)$$

При суммировании теплот образования веществ, участвующих в реакции, необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты.

В качестве примера рассмотрим реакцию получения кристаллического $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при 25°C из кристаллического Al_2O_3 и газообразного SO_3 :



Стандартные энтальпии образования
для

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{кр}) \quad \Delta H_{298}^\circ = -1674 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{SO}_3 (\text{г}) \quad \Delta H_{298}^\circ = -395,4 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{кр}) \quad \Delta H_{298}^\circ = -3439,3 \text{ кДж/моль}$$

Тогда, по уравнению (II.8)

$$\begin{aligned} \Delta H_x &= \Delta H_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^\circ - (\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ + 3\Delta H_{\text{SO}_3}^\circ) \\ \Delta H_x &= -3439,3 - (-1674 - 3 \cdot 395,4) = -579,1 \text{ кДж} \end{aligned}$$

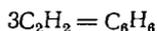
Так как тепловой эффект реакции при постоянном давлении связан с изменением энтальпии простым соотношением $\bar{Q}_p = -\Delta H$ то для данной реакции при температуре 25°C и нормальном давлении $\bar{Q}_p = 579,1$ кДж.

В некоторых случаях удобнее вычислять тепловой эффект реакции по теплотам (энтальпиям) сгорания веществ, участвующих в реакции. *Теплотой сгорания* называется теплота, выделяющаяся при полном сгорании одного моля вещества в кислороде. Для органических соединений это будет тепловой эффект полного сгорания данного соединения до диоксида углерода, воды и высших оксидов других элементов.

По закону Гесса тепловой эффект реакции равен сумме теплот (энтальпий) сгорания исходных веществ минус сумма теплот (энтальпий) сгорания полученных веществ:

$$\Delta H_x = \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{нач}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{кон}} \quad (II.9)$$

В качестве примера вычислим тепловой эффект реакции



Энтальпии сгорания равны

$$\text{для ацетилена } \Delta H_{C_2H_2} = -1298,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{для бензола } \Delta H_{C_6H_6} = -3264,2 \text{ кДж/моль}$$

По уравнению (II.9)

$$\Delta H_x = 3\Delta H_{C_2H_2} - \Delta H_{C_6H_6}$$

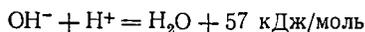
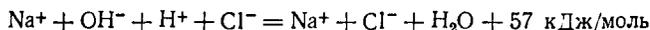
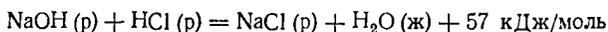
$$\Delta H_x = 3(-1298,3) + 3264,2 = -630,7 \text{ кДж}$$

так как $\bar{Q}_p = -\Delta H$, то $\bar{Q}_p = 630,7 \text{ кДж}$.

Закон Гесса является справедливым не только для чисто химических реакций, но и для сложных биохимических превращений. Так, количество теплоты, получаемой при окислении пищевых продуктов в живом организме, где эти процессы протекают в несколько стадий, и количество теплоты, выделяемое при сжигании этих веществ в кислороде, оказались равными (табл. 3).

Теплота нейтрализации

Взаимодействие кислот и щелочей сопровождается выделением теплоты. Количество теплоты, выделенное при нейтрализации 1 эквивалента кислоты 1 эквивалентом щелочи, называется *теплотой нейтрализации*. При реакции между разбавленными растворами сильных кислот и сильных оснований, теплота нейтрализации не зависит от их природы. Это объясняется тем, что любая реакция нейтрализации сводится к взаимодействию ионов водорода и ионов гидроксида независимо от природы катиона основания и аниона кислоты, например:



Если в реакции участвует слабая кислота или слабое основание, то теплота нейтрализации меньше, так как диссоциация слабой кислоты (основания) требует затраты энергии.

Таблица 3. Теплота сгорания (в кДж) 1 г пищевых веществ в живом организме и в кислороде

Вещество	В организме	В кислороде
Углеводы	16,8	16,8
Жиры	38,9	38,9
Белки	16,8	23,9

Примечание. Расхождение в теплотах сгорания белка объясняется тем, что в организме белок сгорает до продуктов неполного окисления (карбамид), а в кислороде окисление полное.

§ 6. Второе начало термодинамики

Все процессы, протекающие в природе самопроизвольно, без затраты работы извне, имеют определенное направление. Так, самопроизвольно теплота переходит от нагретого тела к холодному, жидкости текут от верхнего уровня к нижнему, газ переходит от большего давления к меньшему, в растворах и газовых смесях самопроизвольно выравниваются концентрации (диффузия). Закономерности такой направленности процессов не могут быть установлены первым началом термодинамики, т. е. направление процессов, связанных с превращениями энергии, первое начало не определяет. По первому началу термодинамики не запрещен, например, самопроизвольный переход тепла от холодного тела к горячему, если общий запас внутренней энергии при этом не изменится. Не противоречит первому началу и такой переальный процесс, как самопроизвольное разделение смеси газов, т. е. процесс, обратный диффузии. Недостаточность первого начала термодинамики для определения направления процессов привела к установлению второго начала, которое так же, как и первое, является обобщением опыта всего человечества.

Имеется много различных формулировок второго начала термодинамики, все они логически связаны между собой. В качестве основной формулировки можно принять постулат Клаузиуса* (1850), по которому теплота самопроизвольно не может переходить от холодного тела к горячему. Подобное утверждение, но в несколько иной форме, было высказано М. В. Ломоносовым еще в 1747 г. Смысл приведенной формулировки второго начала термодинамики достаточно ясен и не может вызвать каких-либо сомнений. Действительно, все мы хорошо знаем, что самопроизвольный переход тепла возможен только от горячего тела к холодному и этот процесс идет в определенном направлении до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, т. е. температуры обоих тел сравняются.

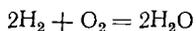
Состояние равновесия очень распространено в природе. Всякий самопроизвольно идущий процесс в конечном итоге приводит систему к равновесию. Равновесие достигается и в химических реакциях.

Различают *обратимые* и *необратимые* химические реакции. Обратимые реакции начинают идти в одном направлении, а затем в результате взаимодействия продуктов реакции протекает и обратный процесс. Следует отметить, что теоретически все реакции являются обратимыми, а «необратимость» связана со смещением равновесия в одну сторону, например, вследствие удаления из сферы реакции одного из продуктов взаимодействия.

В зависимости от условий (концентрация, давление, температура), при которых осуществляется данная реакция, может изме-

* Клаузиус Рудольф (1822—1888), немецкий физик.

няться направление реакции и состояние равновесия. Например, реакция



при низких температурах самопроизвольно идет в прямом направлении и равновесие наступает при очень малых концентрациях водорода и кислорода. При высоких температурах самопроизвольно идет обратная реакция — разложение воды на водород и кислород. Равновесие же установится при очень больших концентрациях этих газов в системе. Как видно, в рассматриваемой реакции изменение условий (температуры) обуславливает и направление процесса, и состояние равновесия. Обычно для реализации химического процесса в промышленности необходимо заранее знать условия, при которых он будет идти в нужном направлении и с наибольшим выходом продуктов реакции. Определить эти условия, заранее рассчитать их, возможно только, используя основные положения второго начала термодинамики.

§ 7. Термодинамические факторы, определяющие направление химических реакций

Среди процессов, которые были приведены в качестве примера процессов, идущих самопроизвольно и в определенном направлении, был указан механический процесс — падение тела с высоты. Известно, что тело, находящееся на какой-то высоте, обладает избытком потенциальной энергии Π , при перемещении его на более низкий уровень потенциальная энергия его уменьшается, т. е. можно говорить о том, что самопроизвольно идущий процесс падения тела до какого-то «равновесного» состояния сопровождается уменьшением его потенциальной энергии (рис. 13).

По аналогии можно предположить, что химические процессы также самопроизвольно идут в направлении уменьшения энергии какого-то вида. Этим видом энергии может быть внутренняя энергия системы (см. § 2) или равнозначная ей энтальпия (для процессов, протекающих при постоянном давлении). Действительно, известно большое число реакций, идущих самопроизвольно с выделением тепла, т. е. с уменьшением внутренней энергии. Однако объяснить направленность химических процессов только уменьшением внутренней энергии (энтальпии), стремлением ее к какому-то минимуму, нельзя. Известно много самопроизвольных химичес-

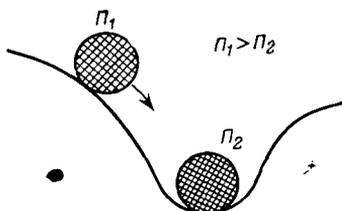


Рис. 13. Изменение потенциальной энергии в самопроизвольно идущем процессе.

ких реакций и физических процессов, которые идут с поглощением тепла, т. е. с увеличением внутренней энергии. Например, растворение в воде хлорида кальция, нитрата аммония и сульфата натрия (кристаллогидрата), реакция получения этилена из этилового спирта являются эндотермическими процессами, т. е. идут с поглощением тепла. При высоких температурах протекает довольно много самопроизвольных эндотермических реакций. Так, при низких температурах, реакция между водородом и кислородом идет с образованием воды и сопровождается выделением тепла, при высоких же температурах идет разложение воды и с поглощением тепла.

Следовательно, определенная направленность химических процессов не может быть объяснима только стремлением системы к уменьшению внутренней энергии (энтальпии) и, вероятно, имеются какие-то дополнительные факторы, также определяющие направление этих процессов.

Не следует забывать, что в любых физических или химических процессах участвует очень большое число частиц — молекул, атомов или ионов. Для таких систем можно ввести понятие наиболее вероятного их состояния и доказать, что во многих случаях процесс идет самопроизвольно к достижению этого наиболее вероятного состояния.

Представим себе, например, что два газа в сосуде отделены друг от друга какой-либо перегородкой (рис. 14). Если удалить эту перегородку, то начнется взаимная диффузия газов, которая приведет к их полному смешиванию. Этот процесс будет идти самопроизвольно и закончится при наиболее вероятном состоянии — равномерном распределении молекул газа по всему объему. Очевидно, что обратный процесс, при котором молекулы должны самопроизвольно распределиться по «своим» объемам, практически невероятен.

Если в этом же сосуде находится один и тот же газ, но температура в одной половине больше, чем в другой, то после удаления перегородки процесс закончится выравниванием температуры, т. е. опять будет получено наиболее вероятное состояние системы (рис. 15).

Следовательно, в системах, состоящих из большого числа частиц, самопроизвольно могут идти процессы перехода системы только от менее вероятного состояния к более вероятному.

Математически оказалось более удобным характеризовать большую или меньшую вероятность состояния системы не самой вероятностью, а ее логарифмом. Эта величина была названа *энтропией*

$$S = k \ln W \quad (II.10)$$

где S — энтропия. [кДж/(моль·К)]; k — постоянная Больцмана*; W — термодинамическая вероятность системы.

* Больцман Людвиг (1844—1906), австрийский физик.

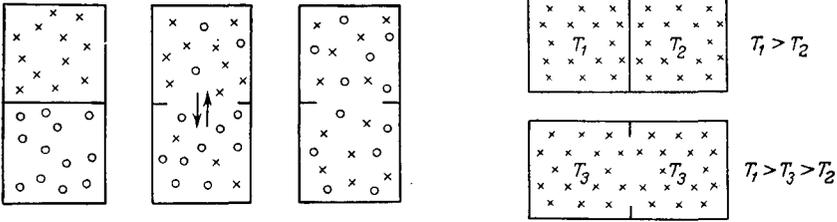


Рис. 14. Самопроизвольное выравнивание концентрации.

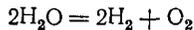
Рис. 15. Самопроизвольное выравнивание температуры.

Так как энтропия прямо пропорциональна логарифму вероятности состояния системы, то при переходе от менее вероятного состояния к более вероятному энтропия возрастает.

В рассмотренных примерах начальное состояние характеризовалось каким-то порядком, молекулы одного вида были сконцентрированы в одном объеме, второго вида — в другом. После удаления перегородки этот порядок нарушался, совершился переход системы от порядка к беспорядку, от менее вероятного состояния к более вероятному или от состояния с меньшей энтропией к состоянию с большей энтропией. Отсюда следует, что энтропия является мерой неупорядоченности системы, а самопроизвольно идущие при определенных условиях процессы характеризуются увеличением энтропии.

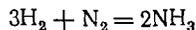
Очевидно, все процессы, связанные с уменьшением порядка в расположении частиц системы, идут с увеличением энтропии. К таким процессам относятся, например, повышение температуры, плавление, сублимация, растворение кристаллов.

Понятие энтропии, как количественной меры беспорядка, можно иллюстрировать следующими примерами. Разложение паров воды при высокой температуре приводит к образованию из двух молекул трех:



Беспорядок в системе увеличивается и, следовательно, возрастает энтропия. Для этой реакции $\Delta S > 0$.

Во многих случаях химические реакции идут с уменьшением энтропии. Например, при образовании аммиака из водорода и азота из четырех исходных молекул образуются две:



Беспорядок в системе уменьшился, следовательно, снизилась и энтропия ($\Delta S < 0$).

Таким образом, наряду с уменьшением внутренней энергии (энтальпии) ΔH на направленность любого физического или химического процесса влияет и увеличение энтропии ΔS .

Так как ΔH выражается в кДж/моль, а ΔS в кДж/(моль·К), то для сравнения этих величин необходимо умножить ΔS на T . Тогда можно говорить об энтальпийном ΔH и энтропийном $T\Delta S$ факторах процесса и сравнивать их друг с другом. Умножение ΔS на T вполне законно, так как повышение температуры, уменьшая межмолекулярное притяжение, усиливает хаотическое движение частиц, т. е. увеличивает беспорядок.

В том случае, когда в системе действуют оба эти фактора, направление процесса определяется суммарным влиянием изменения энтальпии и энтропии, причем если энтальпия уменьшается в результате выделения энергии при агрегации частиц (конденсация, кристаллизация и т. п.), то возрастание энтропии связано с противоположными процессами разъединения этих частиц (испарение, растворение).

При отсутствии энтропийного фактора ($\Delta S=0$) самопроизвольно могут идти процессы, сопровождающиеся положительным тепловым эффектом ($\Delta H < 0$ или $\overline{Q}_p > 0$). Если система изолирована и ее внутренняя энергия (энтальпия) постоянна ($\Delta H=0$), т. е. отсутствует энтальпийный фактор, то самопроизвольно будут идти процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии ($\Delta S > 0$).

Если же действуют оба фактора, но система находится в состоянии равновесия, то, очевидно, справедливо равенство

$$\Delta H = T\Delta S \quad (\text{II.11})$$

или

$$\Delta H - T\Delta S = 0 \quad (\text{II.12})$$

Для самопроизвольно идущих процессов при условии одновременного действия энтропийного ($\Delta S > 0$) и энтальпийного ($\Delta H < 0$) факторов справедливо соотношение

$$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad (\text{II.13})$$

или

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) < 0$$

Преобразовав это неравенство, получим

$$(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) < 0$$

Функцию $(H - TS)$ называют *изобарно-изотермическим потенциалом* или сокращенно *изобарным потенциалом* и обозначают буквой G , в честь американского ученого Гиббса (иногда эту величину называют *энергией Гиббса**):

$$G = H - TS \quad (\text{II.14})$$

или

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.15})$$

* Гиббс Джозайя Уиллард (1839—1903), американский физик, автор классических трудов по химической термодинамике.

Тогда условием принципиальной возможности самопроизвольного протекания физического или химического процесса при постоянном давлении будет неравенство (см. II.13):

$$\Delta G < 0 \quad (\text{II.16})$$

Следовательно, в системах, находящихся при постоянных температуре и давлении, самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением изобарно-изотермического потенциала.

Согласно уравнению (II.3) энтальпия равна

$$H = U + pV$$

или
$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (\text{II.17})$$

для процессов, идущих при постоянном объеме $\Delta V = 0$

$$\Delta H = \Delta U$$

Если система находится в состоянии равновесия, то из равенства (II.11) получим

$$\Delta U = T\Delta S$$

или
$$\Delta U - T\Delta S = 0$$

Функцию $(U - TS)$ называют *изохорно-изотермическим потенциалом*, или сокращенно *изохорным потенциалом* (иногда эту величину называют *энергией Гельмгольца*)* и обозначают буквой F :

$$F = U - TS \quad (\text{II.18})$$

или

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (\text{II.19})$$

Тогда (по аналогии с II.16) условием принципиальной возможности самопроизвольного протекания физического или химического процесса при постоянном объеме будет неравенство

$$\Delta F < 0 \quad (\text{II.20})$$

Следовательно, в системах, находящихся при постоянных температуре и объеме, самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением изохорно-изотермического потенциала.

Так как второе начало термодинамики определяет возможность самопроизвольного течения любого процесса, то сделанные выводы о самопроизвольности процессов только при $\Delta G < 0$ и $\Delta F < 0$ можно считать формулировками второго начала применительно и к процессам химическим.

Необходимо еще раз отметить, что отрицательные значения ΔG или ΔF определяют только **принципиальную** возможность самопроизвольного осуществления физического и, особенно, химического процесса. Будет ли наблюдаться этот процесс в действительности — зависит от кинетических факторов.

* Гельмгольц Герман Людвиг Фердинанд (1821—1894), немецкий физик и математик.

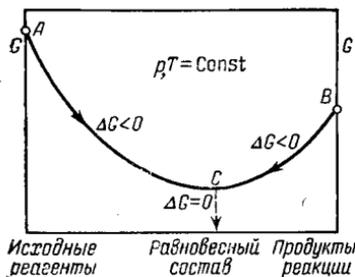


Рис. 16. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от состава реакционной смеси.

тельности — утверждать нельзя, так как это зависит от конкретных условий. Если же значения ΔG или ΔF положительны, то можно утверждать, что процесс принципиально невозможен, его самопроизвольное протекание противоречит основному закону термодинамики.

Известно, что всякий обратимый химический процесс протекает самопроизвольно в направлении, приближающем систему к равновесию. При равновесии ΔG или ΔF равны нулю, а потенциалы G или F достигают минимального для данных условий значения.

Примем, что для какой-то обратимой реакции изобарный потенциал исходных веществ соответствует точке А (рис. 16). В ходе реакции он будет уменьшаться ($\Delta G < 0$) и при достижении равновесия (точка С) будет иметь минимальное значение. При обратной реакции, изобарный потенциал будет уменьшаться по кривой ВС. Положение точки С, соответствующей состоянию равновесия, не зависит от того, с какой стороны начат процесс.

Определение направления процесса

Как показано выше, условием принципиальной осуществимости любого химического или физического процесса, т. е. возможности его самопроизвольного протекания без затраты работы, являются неравенства

$$\begin{aligned} \Delta G < 0 \text{ при } p = \text{const}, & \quad T = \text{const} \\ \Delta F < 0 \text{ при } V = \text{const}, & \quad T = \text{const} \end{aligned}$$

В производственных или лабораторных условиях чаще встречаются процессы, идущие при постоянных p и T и поэтому для установления возможности протекания процесса обычно приходится определять значение ΔG .

Для вычисления ΔG в химической реакции можно воспользоваться уравнением, аналогичным уравнению, применяемому для расчета ΔH (II.8):

$$\Delta G = \sum (\Delta G_{\text{обр}})_{\text{кон}} - \sum (\Delta G_{\text{обр}})_{\text{нач}} \quad (\text{II.21})$$

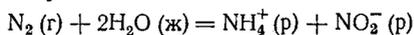
В этом уравнении $\Delta G_{\text{обр}}$ — изменение изобарного потенциала при образовании соединений из простых веществ. Значения $\Delta G_{\text{обр}}$ очень сильно зависят от температуры, поэтому обычно расчет ведут для стандартных условий, что позволяет получить сопоставимые значения ΔG . Стандартными условиями, так же как и при вычислении ΔH , считается давление, равное 101,3 кПа и тем-

Таблица 4. Стандартные значения ΔG_{298}° образования некоторых веществ и ионов

Вещество	ΔG° , кДж/моль	Ион	ΔG° , кДж/моль
H ₂ O (ж)	-237,404	NH ₄ ⁺ (р)	-79,55
H ₂ SO ₄ (р)	-689,30	NO ₂ ⁻ (р)	-37,09
HCl (р)	-131,12		
HI (р)	-51,53	SO ₄ ²⁻ (р)	-744,95
NH ₃ (р)	-26,54	S ²⁻ (р)	+85,31
NaOH (кр)	-372,60	NO ₃ ⁻ (р)	-111,48
C ₆ H ₆ (ж)	+121,7	Cl ⁻ (р)	-131,12
CO ₂ (г)	-395,45	Cu ²⁺ (р)	+65,50

пература 25 °C (298 K). Значение ΔG при стандартных условиях принято обозначать ΔG_{298}° , для большинства веществ они известны и сведены в таблицы. Значения ΔG_{298}° для некоторых веществ даны в табл. 4.

В качестве примера вычислим ΔG_{298}° для следующей реакции



и на основании полученных данных определим принципиальную возможность этого процесса.

Стандартные значения ΔG_{298}° для веществ, участвующих в реакции

$$H_2O (ж) \Delta G_{298}^{\circ} = -237,40 \text{ кДж/моль}$$

$$NH_4^+ (р) \Delta G_{298}^{\circ} = -79,55 \text{ кДж/моль}$$

$$NO_2^- (р) \Delta G_{298}^{\circ} = -37,09 \text{ кДж/моль}$$

$$N_2 (г) \Delta G_{298}^{\circ} = 0$$

Тогда по уравнению (II.21) получим:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = (\Delta G_{NO_2^-}^{\circ} + \Delta G_{NH_4^+}^{\circ}) - 2\Delta G_{H_2O}^{\circ}$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = (-79,55 - 37,09) + 2 \cdot 237,40 = 358,2 \text{ кДж/моль}$$

Величина $\Delta G_{298}^{\circ} = 358,2$ кДж/моль очень большая и положительная, поэтому можно утверждать, что рассматриваемый химический процесс в данных условиях принципиально невозможен. Однако сделать такой вывод для других нестандартных условий не всегда возможно. Изменение изобарного потенциала веществ, участвующих в реакции, зависит от температуры, причем эта зависимость для разных веществ неодинакова. Это может привести к тому, что для одних условий $\Delta G > 0$, т. е. реакция принципиаль-

но невозможна, для других же условий $\Delta G < 0$ и тогда можно говорить о принципиальной возможности данной реакции. Знание зависимости ΔG от температуры и вычисление ΔG для реакции при разных температурах позволяет определить условия для реального проведения химического процесса.

Вопросы для повторения

1. Какие принципиальные вопросы решает химическая термодинамика?
2. Как формулируется первое начало термодинамики?
3. Что называется в термодинамике системой и изолированной системой?
4. В каком соотношении находятся энтальпия и внутренняя энергия системы?
5. Как связаны изменения внутренней энергии и энтальпии с тепловыми эффектами реакций?
6. Что такое стандартная энтальпия образования?
7. Чем отличаются химические уравнения от термохимических?
8. Какие величины надо найти в справочнике, чтобы рассчитать тепловой эффект реакции?
9. Что определяет второе начало термодинамики?
10. Какие термодинамические факторы определяют направление течения химических реакций?
11. Как изменяется изобарно (изохорно)-изотермический потенциал в самопроизвольно идущем процессе?
12. Как рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала в реакции? Какие термодинамические величины надо найти в справочнике?

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРЫ

§ 1. Фазовые равновесия. Правило фаз

Молекулы жидких и твердых тел при любой температуре могут переходить в газообразную фазу. Переход жидкости в газообразное состояние называется *испарением*. Обратный переход вещества из газового состояния в жидкое называется *конденсацией*. Переход вещества из твердого состояния в газообразное является *сублимацией*, обратный процесс можно назвать *десублимацией*. Возможен переход вещества из твердого состояния в жидкое (*плавление*) и из жидкого в твердое (*кристаллизация*). Все эти процессы, при которых вещества без изменения химического состава переходят из одного состояния в другое, называются *фазовыми переходами*.

Под *фазой* понимают однородную часть системы, обладающую одинаковым составом, физическим и химическими свойствами и отделенную от других частей системы поверхностью раздела. Так, в системе, состоящей из жидкой воды и льда, две фазы: одна фаза жидкая, другая твердая. Причем лед может быть или в виде крупного куска, или в виде нескольких мелких кусочков — все равно это одна твердая фаза. Смесь газов в закрытом сосуде — система однофазная. Насыщенный раствор соли в воде — система трехфазная: пар над раствором — это одна фаза, жидкий раствор — другая и кристаллы соли — третья. Системы, состоящие из нескольких фаз, называют *гетерогенными*, из одной фазы — *гомогенными*.

В некоторых случаях между фазами гетерогенной системы устанавливается равновесие, которое называют *фазовым равновесием*. Примером фазового равновесия является состояние системы вода — насыщенный пар. При постоянной температуре давление насыщенного пара над жидкостью также будет постоянным, так как при равновесии скорость испарения равна скорости конденсации. В насыщенном растворе соли в равновесии находятся жидкий раствор и кристаллы. Здесь скорость растворения равна скорости кристаллизации.

Гетерогенная система может состоять из одного или нескольких компонентов. *Компонентом* является каждое содержащееся в системе химически индивидуальное вещество, которое может быть выделено из нее и может существовать вне ее. Например, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются вода и хлорид натрия. Ионы же натрия и хлора не могут считаться компонентами, так как они не существуют как отдельные вещества.

Если между веществами гетерогенной системы возможна одна химическая реакция, то число компонентов равно числу веществ, участвующих в реакции, минус единица. Так, в гетерогенной системе, состоящей из CaO , CaCO_3 и CO_2 число компонентов равно двум, так как возможна реакция



В системе, где происходит реакция



компонентов тоже два, так как при достижении равновесия содержание любого из веществ определяется содержанием двух других.

Равновесие в гетерогенных системах зависит от давления, температуры и концентрации. Эти параметры можно иногда изменять (в известных пределах) без нарушения равновесия. Например, если при постоянной температуре сжимать насыщенный пар (увеличивать давление), то система все равно останется двухфазной — пар и жидкость. Охлаждение насыщенного раствора соли приведет к дополнительному выпадению кристаллов, но двухфазность системы сохранится.

Число условий (температура, давление, концентрация), которые можно менять произвольно (в известных пределах), не изменяя числа и вида фаз системы, получило название *числа степеней свободы*. Соотношение между числом фаз, компонентов и степеней свободы в равновесной гетерогенной системе было получено Гиббсом в 1876 г., это соотношение называется *правилом фаз*:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (\text{III.1})$$

где C — число степеней свободы; K — число компонентов; Φ — число фаз.

Уравнение (III.1) учитывает влияние на равновесие только двух внешних факторов — температуры и давления. Если на равновесие оказывают влияние и другие факторы, например, электрическое поле, то уравнение Гиббса принимает такой вид:

$$C = K - \Phi + 3 \quad (\text{III.2})$$

или в общем виде

$$C = K - \Phi + n \quad (\text{III.3})$$

где n — число внешних факторов, влияющих на равновесие системы.

§ 2. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды

В однокомпонентной гетерогенной системе фазы состоят из одного вещества. Максимальное число фаз в равновесной однокомпонентной системе можно найти по правилу фаз (III.1).

При $K=1$ число степеней свободы составит

$$C = 3 - \Phi \quad (\text{III.4})$$

Тогда для однофазной системы $C=2$, для двухфазной — $C=1$, и для трехфазной — $C=0$.

Таким образом, в однокомпонентной системе число равновесных фаз не может быть больше трех. При большем числе фаз число степеней свободы будет отрицательным, что не имеет физического смысла.

Число степеней свободы для однофазной системы, равное двум, показывает, что в этом случае можно изменять и температуру, и давление без нарушения равновесия. Причем изменение одного параметра не вызовет изменение другого.

Число степеней свободы двухфазной системы, равное единице, уже говорит о том, что независимо и произвольно можно изменить один параметр без нарушения равновесия, при этом второй параметр изменяется в зависимости от первого. Если же число степеней свободы равно нулю, то равновесие характеризуется определенными параметрами (p и T) и ни один из них не может быть изменен без нарушения равновесия.

Рассмотрим графическую зависимость состояния однокомпонентной системы, например воды, от внешних условий (p и T). Такие графики получили название *фазовых диаграмм* или *диаграмм состояния*, их строят на основании экспериментальных данных.

На диаграмме состояния воды (рис. 17) имеются три линии AO , BO и CO , пересекающиеся в одной точке O и разделяющие всю диаграмму на три части. Кривая AO выражает зависимость давления насыщенного пара над льдом от температуры. Кривая OB показывает зависимость давления насыщенного пара над жидкой водой от температуры; эту кривую можно характеризовать так же как зависимость температуры кипения воды от давления. Кривая OB обрывается при температуре 374°C , так как эта температура соответствует критической температуре воды, а при более высокой температуре жидкая вода уже не может существовать. Кривую OC можно определить как зависимость температуры плавления льда (или замерзания жидкой воды) от давления. Она имеет небольшой наклон влево, т. е. с повышением давления температура плавления льда воды понижается. Такой ход кривой характерен для очень немногих веществ (вода, серебро, висмут). Это связано с тем, что при затвердевании объем их увеличивается. У большинства же веществ при затвердевании объем уменьшается и кривая OC на фазовых диаграммах имеет наклон вправо.

Все рассмотренные кривые (AO , OB и OC) соответствуют переходу воды из одного фазового состояния в другое, т. е. определяют равновесие двух фаз. Области, ограниченные этими кривыми, отвечают условиям существования одной фазы. При давлениях и температурах, лежащих в области AOC , вода может существовать только в виде льда; область BOC соответствует жидкой воде, а область AOB — пару.

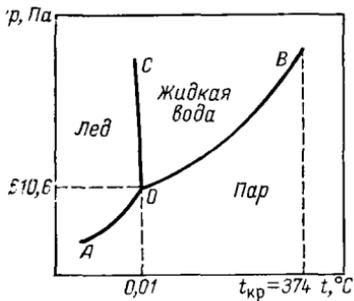


Рис. 17. Фазовая диаграмма воды.

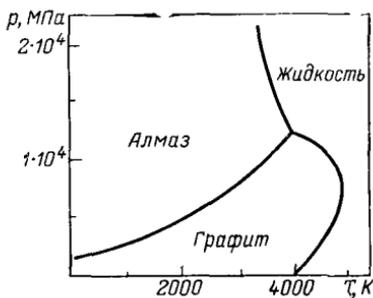
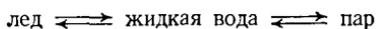


Рис. 18. Фазовая диаграмма углерода.

Все кривые пересекаются в точке O , которая соответствует равновесию всех трех фаз:



Эта точка получила название тройной точки и координаты ее строго определены.

Для тройной точки

$$K=1, \quad \Phi=3$$

и по правилу фаз число степеней свободы

$$C=1-3+2=0$$

Если вычислить число степеней свободы для точек, лежащих на кривых, при $K=1$ и $\Phi=2$ (в равновесии находятся две фазы), то

$$C-K-\Phi+2=1-2+2=1$$

Это значит, что если произвольно изменяется какой-либо один параметр (p или T), то для сохранения равновесия второй параметр должен изменяться в зависимости от первого. Для точки, лежащей в любой из областей, $K=1$ и $\Phi=1$

$$C=K-\Phi+2=1-1+2=2$$

т. е. в известных пределах можно менять значения p и T независимо друг от друга, не изменяя числа фаз.

Диаграмма состояния может быть построена не только для фазовых переходов, протекающих при обычных или близких к ним условиях, как, например, для воды, но и для переходов при очень высоких температурах и давлениях. Примером таких веществ является углерод, фазовая диаграмма которого показана на рис. 18. Углерод встречается в двух кристаллических формах — в виде алмаза и графита. Эти две формы образовались при медленном охлаждении магмы — жидкой массы, находящейся в глубинных частях земной коры. При высоких температуре и

давлении из растворенного в магме углерода кристаллизовался алмаз, более устойчивая кристаллическая форма при этих условиях. По мере охлаждения магмы температура и давление понижались до таких значений, при которых кристаллизация алмаза прекращалась и начинал кристаллизоваться графит. В принципе, алмаз в обычных условиях представляет собой неустойчивую форму, не успевшую при охлаждении магмы превратиться в графит. Нагревание выше 1000 К ускоряет этот процесс. При давлении же свыше 6000 МПа и температурах 1500—2000 К графит превращается в алмаз. На этом основано получение искусственных алмазов.

§ 3. Растворы. Общая характеристика

Растворами называют многокомпонентные гомогенные системы, в которых одно или несколько веществ распределены в среде другого вещества. К растворам можно отнести смеси газов, растворы различных веществ в жидкостях и твердые растворы. К последним, например, относится сплав золота и серебра. В твердом растворе атомы золота, образующие кристаллическую решетку, без ее разрушения могут заменяться любым числом атомов серебра. Такие смешанные кристаллы, состоящие из атомов золота и серебра, можно рассматривать как раствор. Однако обычно растворами называют жидкие растворы.

При растворении в жидкости газа или твердого вещества растворителем считают жидкость. Для раствора жидкости в жидкости растворителем условно считают тот компонент, который находится в преобладающем количестве.

Количественный состав растворов, т. е. его концентрацию, выражают разнообразными способами. Наиболее распространен способ выражения концентрации растворов в массовых процентах, в единицах молярности и нормальности (аналитическая химия). Иногда удобнее выражать концентрацию числом молей растворенного вещества в 1 кг растворителя — моляльностью раствора (моль/кг). Обычно ее обозначают буквой m . Так, $0,1m$ HCl означает, что в 1 кг воды растворена одна десятая моля хлористоводородной кислоты.

В физической химии часто концентрацию характеризуют мольными долями или мольными процентами. Мольная доля компонента N_1 определяется по формуле

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k} \quad (\text{III.5})$$

где n_1 — число молей этого компонента в растворе; n_2 , n_3 и т. д. — число молей других компонентов.

Сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице:

$$N_1 + N_2 + \dots + N_k = 1$$

Если мольную долю умножить на 100, то получим мольный процент.

Задача

Плотность 25%-ного водного раствора бромид натрия равна $1,223 \cdot 10^3$ кг/м³. Мольная масса бромид натрия 102,9 кг/кмоль, воды 18 кг/кмоль. Выразите состав раствора в мольных долях и вычислите молярную концентрацию.

Решение. В 100 кг 25%-ного раствора содержится бромид натрия

$$n_1 = 25/102,9 = 0,243 \text{ кмоль}$$

воды

$$n_2 = 75/18 = 4,167 \text{ кмоль}$$

Мольную долю компонентов раствора вычисляем по формуле

$$N_1 = n_1/(n_1 + n_2) \quad (\text{III.5})$$

Для бромида натрия мольная доля равна

$$N_1 = 0,243/(0,243 + 4,167) = 0,0551$$

Мольная доля воды составит

$$N_2 = 1 - 0,0551 = 0,9449$$

100 кг 25%-ного раствора бромида натрия занимают объем

$$V = m/\rho = 100/(1,223 \cdot 10^3) = 81,8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

Находим молярную концентрацию раствора бромида натрия

$$c = n_1/V = 0,243/(81,8 \cdot 10^{-3}) = 2,97 \text{ кмоль/м}^3$$

или $c = 2,97$ моль/л.

§ 4. Растворы газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях в очень большой степени зависит от природы газа и растворителя, от температуры и давления. Если между газом и растворителем нет химического взаимодействия, то обычно концентрация газа в растворе невелика. Например, при нормальных условиях в 1 л воды растворяется 875 г аммиака и только 0,002 г водорода. Также плохо в воде растворяется азот. Кислород в воде растворяется примерно в два раза лучше, чем азот. Поэтому воздух, растворенный в воде, более богат кислородом, чем воздух атмосферы.

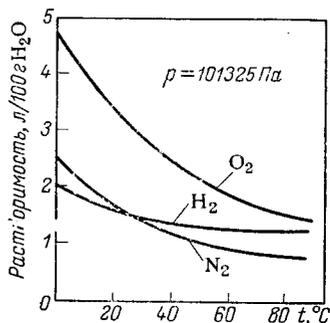
Зависимость растворимости газов от давления определяется законом Генри*. Согласно закону Генри растворимость газа при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению газа над раствором:

$$c = Kp \quad (\text{III.6})$$

где c — концентрация газа в растворе; p — давление газа над раствором; K — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы жидкости и газа.

* Генри Уильям (1774—1836), английский химик.

Рис. 19. Зависимость растворимости газов в воде от температуры.



Закон Генри справедлив только для разбавленных растворов и низких давлений. Для смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Газы, вступающие во взаимодействие с растворителем (например, NH_3 , SO_2 , HCl с водой), закону Генри не подчиняются. Их растворимость также растет с повышением давления, но по более сложному закону.

Понижение давления газа над раствором ведет к уменьшению растворимости газа и выделению его из жидкости в виде пузырьков. Примером могут служить различные газированные напитки (фруктовые воды, шампанское), в которых при большом давлении растворен диоксид углерода. При открывании бутылки давление над жидкостью резко снижается и растворенный CO_2 интенсивно выделяется.

Изменением растворимости газов при резком снижении давления объясняется так называемая кессонная болезнь. На больших глубинах водолаз дышит воздухом, находящимся под большим давлением. При таких давлениях растворимость газов в крови в соответствии с законом Генри увеличивается. При быстром подъеме водолаза, что сопровождается резким уменьшением давления, газы, растворенные в крови, начинают бурно выделяться. Пузырьки газа закупоривают кровеносные сосуды, что и является причиной кессонной болезни.

Растворение газов почти всегда идет с выделением теплоты. С повышением температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса и растворимость газов уменьшается (рис. 19); с понижением температуры растворимость газов увеличивается. Длительным кипячением можно почти полностью удалить растворенные газы из жидкости, а насыщение жидкостей газом целесообразнее проводить при низких температурах.

Растворимость газов уменьшается при наличии в растворе третьего компонента. Так, в растворах электролитов газы растворяются значительно хуже, чем в чистой воде. Уменьшают растворимость газов в воде и многие неэлектролиты.

Задача

При 25°C и давлении 100 кПа в 1 м^3 воды растворяется $0,12\text{ м}^3$ азота. Сколько азота растворится в 2 м^3 воды при той же температуре и давлении 110 кПа ? Мольная масса азота 28 кг/кмоль .

Решение. Массу азота, растворенного в 1 м^3 , определяем из уравнения:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (1.1); \quad R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{K)}$$

$$m = \frac{pVM}{RT}$$

$$m = \frac{100 \cdot 10^3 \cdot 0,12 \cdot 28}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 298} = 0,136 \text{ кг}$$

По закону Генри

$$c = Kp \quad (III.6)$$

откуда

$$K = c/p$$

$$K = \frac{0,136}{100 \cdot 10^3} = 13,6 \cdot 10^{-7}$$

При давлении 110 кПа в 1 м³ растворится азота

$$c = Kp = 13,6 \cdot 10^{-7} \cdot 110 \cdot 10^3 = 0,15 \text{ кг}$$

или в 2 м³ растворится 0,3 кг азота.

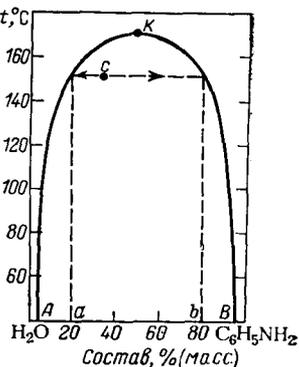
§ 5. Взаимная растворимость жидкостей

В отличие от растворимости газов в жидкостях растворение жидкости в жидкости является более сложным процессом. При смешивании двух жидкостей друг с другом они могут 1) растворяться друг в друге в любых соотношениях, 2) практически не растворяться и 3) растворяться ограниченно.

К жидкостям, которые растворяются друг в друге без всякого ограничения, относятся, например, вода и этиловый спирт, бензол и толуол. При взаимном растворении они образуют однородный (гомогенный) раствор. Считается, что некоторые жидкости не растворяются друг в друге. Так, например, если к воде прибавить какое-то количество бензола, то даже после интенсивного перемешивания или встряхивания этой смеси она разделится на слой бензола и слой воды. В действительности все же взаимное растворение в некоторой степени происходит. Вода в очень незначительном количестве растворится в бензоле, а бензол в столь же незначительной степени растворится в воде. Однако взаимная растворимость этих жидкостей так мала, что их считают практически нерастворимыми. Абсолютно же нерастворимых друг в друге жидкостей нет.

Если обе жидкости растворяются друг в друге достаточно хорошо, но взаимная растворимость их достигает какого-то предела, то их считают ограниченно смешивающимися жидкостями. Примером таких систем являются вода — фенол, метиловый спирт — гексан, анилин — вода. При смешивании анилина с водой образуются два слоя. В верхнем слое содержится больше воды и меньше анилина, т. е. это будет насыщенный раствор анилина в воде. Нижний слой, содержащий больше анилина и меньше воды, является насыщенным раствором воды в анилине. При постоянной температуре эти слои находятся в состоянии взаимного равновесия и концентрация их строго определенная. Добавление к этой смеси некоторого количества анилина или воды приведет только к уве-

Рис. 20. Зависимость взаимной растворимости анилина и воды от температуры.



личению объема анилинового или водного слоя, концентрация же их не изменится.

Повышение температуры обычно ведет к увеличению взаимной растворимости жидкостей. На рис. 20 показаны кривые растворимости анилина в воде и воды в анилине. Растворимость анилина в воде с повышением температуры возрастает (кривая АК), увеличивается и растворимость воды в анилине (кривая ВК).

Повышение температуры может привести к полной взаимной растворимости жидкостей. Температура, выше которой оба компонента смеси начинают неограниченно растворяться друг в друге, была названа В. Ф. Алексеевым* *критической температурой растворения*. Для смеси анилин — вода она равна 168°C. Кривые АК и ВК обычно называют *кривыми расслоения*.

Любая точка на этих кривых соответствует составу насыщенного раствора при данной температуре. Любая точка внутри области, ограниченной кривыми АК и ВК, отвечает двухслойной системе. Каждый из слоев будет насыщенным раствором одного компонента в другом. Состав каждого из слоев можно легко определить, проведя изотерму через выбранную точку до пересечения с кривыми АК и ВК. Например, если внутри области взята точка с, то можно утверждать, что при данных условиях смесь анилина и воды будет двухслойной и состав каждого из насыщенных слоев будет определяться точками а и б.

Любые точки, лежащие вне области АКВ, отвечают гомогенным ненасыщенным растворам компонентов.

В очень редких случаях взаимная растворимость жидкостей увеличивается с понижением температуры (вода — диэтиламин). Тогда, очевидно, должна существовать температура, ниже которой смесь становится однородной — *нижняя критическая температура растворения*. Известны и такие системы, у которых полное растворение достигается при двух температурах. В интервале же между этими температурами наблюдается расслоение (вода — никотин).

§ 6*. Распределение третьего компонента в двухслойной жидкой системе

Если в двухслойную систему, состоящую из двух практически нерастворимых жидкостей, ввести небольшое количество какого-либо третьего вещества, то через некоторое время оно может оказаться в обоих слоях. Например, смешивая

* Алексеев Владимир Федорович (1852—1919), русский физико-химик.

воду и сероуглерод (практически нерастворимые друг в друге жидкости), можно получить двухслойную систему. Если ввести в нее третий компонент — иод — и тщательно перемешать, то можно обнаружить иод и в водном, и в сероуглеродном слоях. Однако концентрация иода в сероуглероде будет значительно выше, чем в воде. Дополнительное количество вводимого в систему иода изменяет концентрацию его в каждом слое, но отношение концентраций для данной температуры постоянно. Это отношение не изменится, если прибавить к полученной трехкомпонентной системе воду или сероуглерод.

Для многих веществ, распределенных между двумя несмешивающимися растворителями, можно написать уравнение

$$c_1/c_2 = K$$

где c_1 и c_2 — концентрации растворенного вещества в первом и во втором растворителях соответственно; K — коэффициент распределения.

Это соотношение справедливо только для молекулярных растворов не очень высоких концентраций.

Для системы, в которой растворенное вещество в одном из растворителей находится в диссоциированном или ассоциированном состоянии, применим закон распределения Нернста — Шилова*:

$$c_1^n/c_2 = K$$

где n — постоянная, учитывающая диссоциацию (ассоциацию) растворенного вещества в одном из растворителей.

Используя различную растворимость веществ в несмешивающихся жидкостях, вещество, растворенное в одном растворителе, можно извлечь из раствора, добавляя к нему другой растворитель, не смешивающийся с первым. Этот процесс называется *экстракцией*. Экстракцию из растворов применяют для разделения близки кипящих жидкостей, жидкостей с относительно малой летучестью паров и высокой температурой кипения.

В некоторых случаях разделение перегонкой вообще невозможно из-за чувствительности веществ к высокой температуре.

Например, очень трудно и неэкономично выделять перегонкой уксусную кислоту из разбавленных водных растворов. Если же к водному раствору уксусной кислоты прибавить небольшое количество этилацетата, который в воде растворяется ограниченно, но очень хорошо растворяет уксусную кислоту, то после перемешивания и отстаивания смесь разделится на два слоя. Один слой состоит из воды с очень небольшим содержанием уксусной кислоты, другой слой является концентрированным раствором уксусной кислоты в этилацетате.

Бензойную кислоту из водных растворов также выгоднее экстрагировать бензолом. При этом концентрацию бензойной кислоты в растворе можно повысить в 10 раз, а затем бензол отогнать.

Пенициллин и ряд других антибиотиков нельзя концентрировать выпариванием из разбавленных растворов, так как это приведет к разрушению этих соединений. Для получения концентрированных растворов антибиотиков проводят экстракцию бутил- или этилацетатом.

Экстракцию широко используют для выделения из водных растворов соединений таких металлов, как уран, торий, цирконий, гафний, тантал, ниобий, галлий.

§ 7*. Равновесие в тройной жидкой системе

Закон распределения нарушается при достаточно высоких концентрациях растворенного вещества. Это объясняется тем, что увеличение содержания растворенного вещества может привести к взаимной растворимости несмешиваю-

* Шилов Николай Александрович (1872—1930), выдающийся советский физико-химик.

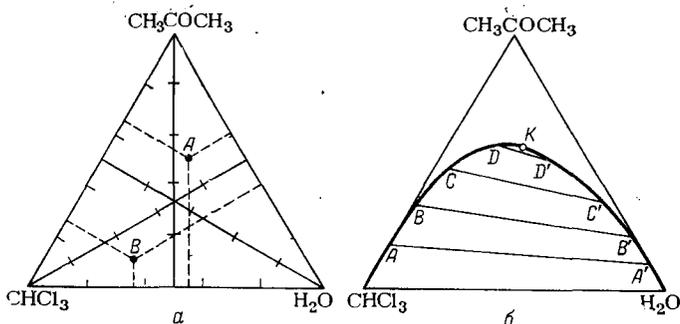


Рис. 21. Диаграмма трехкомпонентной смеси — вода, хлороформ, ацетон: а — определение состава смеси; б — диаграмма взаимной растворимости.

щихся растворителей. Известно, что вода и хлороформ не растворяются друг в друге. Если к двухслойной системе, состоящей из воды и хлороформа, прибавить ацетон, то он распределится между этими двумя жидкостями. Дальнейшее увеличение его содержания в этой двухслойной системе приведет к тому, что вода начнет растворяться в хлороформе, а хлороформ в воде, т. е. каждый из слоев будет состоять из трех компонентов — воды, хлороформа и ацетона. При достаточно высоком содержании ацетона можно получить однородный раствор этих трех компонентов.

Свойства растворов, содержащих три компонента, удобно рассматривать, пользуясь треугольной диаграммой (рис. 21 а). В равностороннем треугольнике его три вершины отвечают чистым компонентам. В нашем примере это вода, хлороформ и ацетон. Точки на каждой из сторон треугольника соответствуют составу какой-нибудь двойной системы. Для определения состава тройной смеси пользуются тем, что в равностороннем треугольнике сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки на три стороны, равна длине высоты треугольника. Если принять ее за 100%, то длина каждого из перпендикуляров, опущенных на стороны, противоположные вершинам, обозначающим чистые компоненты, выражает содержание соответствующего компонента в процентах. Так, отмеченная на рис. 21а точка А, отвечает следующему содержанию компонентов; воды — 30%, хлороформа — 20%, ацетона — 50%. В точке В содержание компонентов 30, 60, 10% соответственно.

Каждая точка внутри треугольника отвечает одному определенному составу тройной системы и, наоборот, каждому составу соответствует одна определенная точка.

На рис. 21б показана диаграмма взаимной растворимости воды, хлороформа и ацетона. Прямые AA' , BB' ... соединяют точки, соответствующие составам двух равновесных слоев. При увеличении содержания в смеси ацетона, составы равновесных слоев сближаются и в точке К оба слоя имеют одинаковый состав, т. е. система становится гомогенной. Любая точка внутри области, ограниченной кривой AKA' , соответствует двухслойной системе. Выше этой кривой располагается область гомогенного раствора.

§ 8. Растворы твердых веществ в жидкостях

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой растворителя и растворяемого вещества, а также температурой. При растворении твердого вещества в жидкости достигается концентрация, при которой твердое вещество далее перестает растворяться и устанавливается равновесие между рас-

творм и твердым веществом. Такой раствор называется *насыщенным*. Концентрация насыщенного раствора любого вещества при данной температуре постоянна и характеризует растворимость этого вещества.

При определенных условиях возможно получение растворов, концентрация которых выше концентрации насыщенного раствора. Такие растворы называются *пересыщенными*. Они очень неустойчивы и при перемешивании, встряхивании или попадании в них твердых частиц (пыль и т. д.) разделяются на кристаллический осадок растворенного вещества и насыщенный раствор.

Растворение твердых веществ сопровождается поглощением или выделением теплоты, которую обычно относят к одному моль растворенного вещества и измеряют в джоулях на моль. Различие в знаках теплового эффекта растворения разных веществ объясняется тем, что он определяется соотношением между теплотой \bar{Q}_1 , необходимой для разрушения кристаллической решетки твердого тела, и теплотой \bar{Q}_2 , выделяемой при взаимодействии частиц растворяемого вещества с растворителем (теплота сольватации):

$$\bar{Q}_{\text{раств}} = \bar{Q}_1 + \bar{Q}_2$$

Если $\bar{Q}_1 > \bar{Q}_2$, то вещество растворяется с поглощением теплоты, если $\bar{Q}_1 < \bar{Q}_2$, то при растворении выделяется теплота.

Растворение веществ с прочными кристаллическими решетками и не образующими сольватов (гидратов), например KCl, NH_4NO_3 , KBr, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, сопровождается понижением температуры, т. е. поглощением теплоты. В том случае, когда теплота сольватации (гидратации) больше теплоты, расходуемой на разрушение кристаллической решетки, суммарный тепловой эффект — теплота растворения — будет положительным. Так, при растворении безводного сульфата меди теплота гидратации значительно больше теплоты разрушения кристаллической решетки кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и общий тепловой эффект растворения положителен.

Знак теплового эффекта определяет и влияние температуры на растворимость. В большинстве случаев растворение твердых веществ эндотермично и с повышением температуры растворимость увеличивается. В некоторых случаях теплота сольватации превышает теплоту разрушения кристаллической решетки, процесс экзотермичен и с повышением температуры

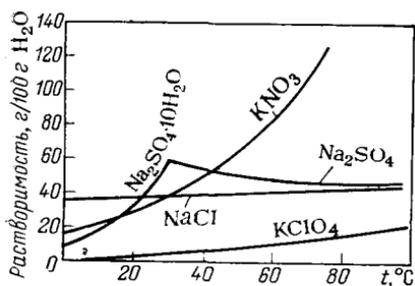


Рис. 22. Зависимость растворимости некоторых солей от температуры.

растворимость уменьшается. В этом отношении интересно рассмотреть кривую растворимости сульфата натрия (рис. 22). При относительно низких температурах насыщенный раствор этой соли находится в равновесии с кристаллогидратом $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Растворимость кристаллогидрата с повышением температуры увеличивается. При $32,4^\circ\text{C}$ кристаллогидрат разрушается и при более высоких температурах насыщенный раствор приходит в равновесие с безводной солью Na_2SO_4 , растворимость которой с повышением температуры уменьшается. Растворение кристаллогидрата эндотермический процесс, растворение безводной соли — процесс экзотермический.

§ 9. Диффузия и осмос

Если в цилиндр ввести раствор какого-либо вещества, а сверху осторожно налить слой растворителя, то вначале между ними будет наблюдаться четкая граница раздела (рис. 23). Она особенно хорошо видна, если раствор окрашен. Постепенно граница раздела размывается и через некоторое время весь объем жидкости приобретет равномерную окраску. Это произойдет в результате *диффузии* — самопроизвольного переноса вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. В нашем случае растворенное вещество из нижнего слоя будет диффундировать в слой чистого растворителя, а молекулы растворителя будут переходить в слой раствора, где концентрация их меньше. Этот процесс двухсторонней диффузии закончится выравниванием концентрации во всем объеме.

Скорость диффузии измеряется количеством вещества, перенесенным за единицу времени через единицу площади. Она пропорциональна разности концентрации в двух слоях жидкости и температуре. Чем больше разность концентрации и чем выше температура, тем скорость диффузии больше. По мере выравнивания концентраций скорость диффузии уменьшается.

Диффузия может идти в том случае, если между слоем раствора и слоем растворителя поместить полупроницаемую перегородку — мембрану. Полупроницаемой перегородкой для водных растворов могут служить пленки растительного или животного происхождения (например, оболочка бычьего пузыря), а также пленки, полученные искусственным путем (целлофан, пергамент, пленки коллодия). Эти пленки считаются полупроницаемыми потому, что через них могут проходить молекулы растворителя и не проходит растворенное вещество.

Если на границе раздела раствор — растворитель поместить полупроницаемую перегородку, то через нее будет диффундировать только растворитель (рис. 24). Этот процесс односторонней диффузии растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется *осмосом*.

Объем раствора в результате осмоса увеличивается, при этом возникает давление на стенки сосуда, в котором находится рас-

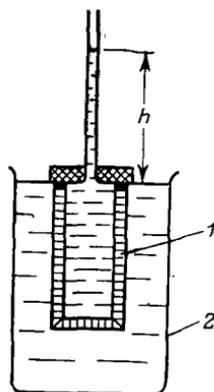
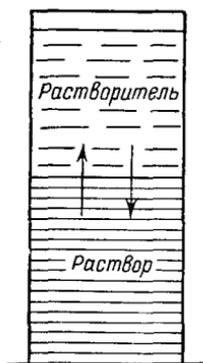


Рис. 23. Схема, иллюстрирующая диффузию растворенного вещества и растворителя.

Рис. 24. Схема, иллюстрирующая диффузию растворителя через полупроницаемую перегородку.

Рис. 25. Осмометр:

1 — сосуд из полупроницаемого материала; 2 — емкость с растворителем.

твор. Это давление называется *осмотическим*. Осмотическое давление можно измерить на приборе — осмометре (рис. 25). Основной частью осмометра является сосуд 1 из полупроницаемого материала, который заполняется раствором и помещается в емкость 2 с растворителем. Вследствие осмоса объем раствора будет увеличиваться и он начнет подниматься по вертикальной трубке. Давление столба жидкости (гидростатическое давление), определяемое высотой h препятствует осмосу. Когда гидростатическое давление сравняется с осмотическим давлением, наступит равновесие. По высоте подъема жидкости в трубке можно вычислить гидростатическое давление, равное, в данном случае, осмотическому давлению.

Осмотическое давление зависит от концентрации раствора и температуры. Для разбавленных растворов неэлектролитов эта зависимость выражается *уравнением Вант-Гоффа**:

$$\pi = nRT/V = cRT \quad (\text{III.7})$$

где π — осмотическое давление, Па; $c = n/V$ — концентрация, кмоль/м³; T — абсолютная температура; R — постоянная, принятая равной универсальной газовой постоянной [$8,314 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К)].

Совпадение уравнения (III.7) по форме с уравнением состояния идеального газа Клапейрона — Менделеева позволило сделать заключение, что *осмотическое давление разбавленного раствора равно тому давлению, которое производило бы растворенное ве-*

* Вант-Гофф Якоб Хендрик (1852—1911), голландский физико-химик. Один из основателей современной физической химии.

щество, если бы оно в виде газа при той же температуре занимало тот же объем, что и раствор (закон Вант-Гоффа).

Осмотическое давление растворов электролитов вследствие диссоциации молекул всегда больше, чем вычисляемое по уравнению Вант-Гоффа. Отношение наблюдаемого осмотического давления раствора электролита к рассчитанному по уравнению (III.7) называется изотоническим коэффициентом:

$$i = \pi_n / \pi \quad (i > 1)$$

Тогда

$$\pi_n = icRT$$

Задачи

1. Определите осмотическое давление водного раствора, содержащего 25 г глюкозы в $6 \cdot 10^{-3}$ м³ раствора. Температура 25 °С. Молярная масса глюкозы $M = 180$ кг/кмоль.

Решение. Осмотическое давление находим по уравнению Вант-Гоффа.

$$\pi = \frac{n}{V} RT \quad (\text{III.7})$$

$$n = m/M$$

Тогда

$$\pi = \frac{mRT}{MV}$$

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}; \quad T = 273 + 25 = 298 \text{ К}$$

Вычисляем осмотическое давление раствора глюкозы:

$$\pi = \frac{25 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 298}{180 \cdot 6 \cdot 10^{-3}} = 57,35 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

или

$$\pi = 57,35 \text{ кПа}$$

2. Сколько карбамида NH_2CONH_2 растворено в 100 см³ воды, если осмотическое давление раствора при 25 °С равно $1,28 \cdot 10^5$ Па. Молярная масса карбамида 60 кг/кмоль.

Решение. Преобразуем уравнение Вант-Гоффа

$$\pi = \frac{n}{V} RT \quad (\text{III.7})$$

или

$$\pi = \frac{m}{M} \cdot \frac{RT}{V}$$

откуда

$$m = \frac{\pi MV}{RT}$$

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}; \quad T = 273 + 25 = 298 \text{ К}$$

$$m = \frac{1,28 \cdot 10^5 \cdot 60 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 298} = 0,31 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

$$m = 0,31 \text{ г}$$

§ 10. Практическое значение осмоса

Осмос имеет большое значение в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Известно, что все биологические ткани состоят из клеток. Каждая клетка имеет оболочку, внутри ее находится жидкость, которая представляет собой раствор различных веществ в воде. Оболочка клетки полупроницаема и через нее достаточно легко проходит вода. Ионы электролитов и молекулы других веществ оболочка пропускает строго избирательно. Если клетку, например дрожжевую, поместить в дистиллированную воду, то в результате односторонней диффузии воды в клетку она будет набухать и станет упругой и эластичной. В некоторых случаях избыточное количество поглощенной клеткой воды может привести к разрыву оболочки и гибели клетки.

Давлением, которое вызывается пропикающей в клетки водой, объясняется упругость тканей растений, их плодов, листьев, стеблей, лепестков. Осмотическое давление в клетках зрелых плодов и овощей обычно колеблется от 0,49 до 0,98 МПа. В срезаемых растениях, благодаря испарению воды объем внутриклеточной жидкости уменьшается, снижается давление и растение вянет. Увлажнение растений, погружение их в воду вызывает осмос и снова сообщает тканям упругость.

В концентрированных растворах идет диффузия воды из клетки в раствор, так как осмотическое давление внешнего раствора больше, чем давление внутри клетки. Потеря воды ведет к уменьшению объема клетки, нарушает нормальное течение физических и химических процессов в ней. Это явление называют *плазмолизом*.

Плазмолиз имеет большое значение при консервировании овощей и плодов в растворах поваренной соли или сахарозы.

При солении или квашении овощей поваренная соль является, во-первых, консервирующим агентом. Растворы соли (5—7%-ные) задерживают развитие большинства микроорганизмов, так как вызывают у них плазмолиз. Однако главное назначение поваренной соли заключается в том, что она вызывает плазмолиз растительных клеток, нарушает полупроницаемость клеточных оболочек. В результате происходит выделение клеточного сока, содержащего сахара. Эти сахара служат основой для молочнокислого брожения. Молочная кислота придает продукту специфический вкус и, являясь антисептиком, подавляет деятельность других микроорганизмов.

При варке плодов в концентрированном сахарном растворе (варка варенья) растительные клетки теряют воду, т. е. идет плазмолиз. Если скорость удаления воды больше, чем скорость диффузии сахара в плодную ткань, то плоды после варки сморщиваются и становятся жесткими. Правильно выбранный режим варки предусматривает равенство скоростей этих процессов. В таком случае плоды сохраняют свой начальный объем и вид.

В данном случае сахар не только придает продукту вкусовые качества и питательность, но является и консервирующим веществом. В концентрированном сахарном растворе с высоким осмотическим давлением (34—54 МПа) происходит плазмолиз клеток почти всех микроорганизмов.

Можно подобрать раствор такой концентрации, что его осмотическое давление будет равно осмотическому давлению внутриклеточной жидкости. В таком растворе состояние клетки не изменится. Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются *изотоническими*.

Кровь, лимфа и другие тканевые жидкости человека и животных имеют осмотическое давление около 0,8 МПа. Такое же давление имеет 0,9%-ный раствор хлорида натрия. Относительно крови он является изотоническим, не вызывает каких-либо изменений в клетках. Такой раствор называется физиологическим. Физиологический раствор часто служит основой для лекарственных препаратов, вводимых в организм инъекций.

Если к раствору, находящемуся в сосуде с полупроницаемыми стенками, приложить давление большее, чем его осмотическое давление, то из раствора через полупроницаемую перегородку будет вытесняться растворитель, а растворенное вещество останется в более концентрированном растворе. Этот метод удаления растворителя получил название *обратного осмоса* или *гиперфльтрации*. Он весьма перспективен для опреснения соленой морской воды. Осмотическое давление морской воды примерно составляет 0,27 МПа. При большем давлении из нее можно отфильтровать чистую воду. В качестве мембран для обратного осмоса морской воды используют полупроницаемые материалы на основе целлюлозы, пористые стекла и пористую керамику.

§ 11. Давление насыщенного пара над растворами

При испарении жидкости над ее поверхностью образуется пар. Процесс испарения обратим, одновременно с ним идет и конденсация пара. Когда скорость испарения и скорость конденсации сравняются, установится равновесие и насыщенный пар при данной температуре будет иметь постоянное давление. Так, при 20 °С давление насыщенного пара воды равно 2,32 кПа, этилового спирта 5,85 кПа. С повышением температуры давление насыщенного пара увеличивается.

При растворении небольшого количества какого-либо нелетучего вещества* в данном растворителе снижается концентрация молекул растворителя и, следовательно, уменьшается число молекул растворителя, вылетающих с поверхности жидкости в единицу времени. В этом случае равновесие между жидкостью и насы-

* Нелетучим можно считать вещество, температура кипения которого примерно на 150 °С выше температуры кипения растворителя.

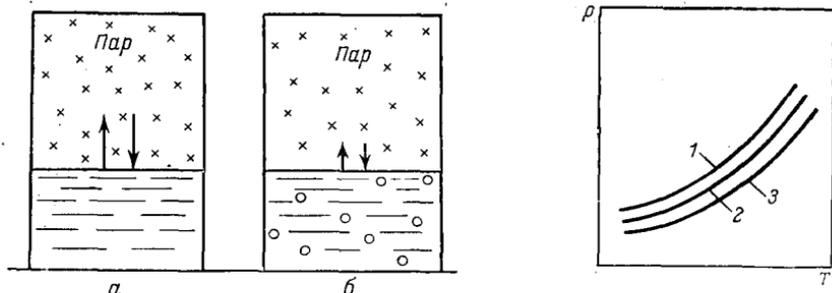


Рис. 26. Схема процессов испарения из чистого растворителя (а) и из раствора (б).

Рис. 27. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от температуры: 1 — над чистым растворителем; 2, 3 — над растворами с возрастающей концентрацией.

щенным паром устанавливается при более низком давлении по сравнению с давлением пара над одним растворителем (рис. 26).

Давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем.

Чем больше концентрация раствора, т. е. чем меньше молекул растворителя содержится в единице объема, тем меньше давление насыщенного пара (рис. 27). Можно принять, что давление насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворителя:

$$p_A = kN_A$$

где p_A — давление насыщенного пара растворителя над раствором; N_A — мольная доля растворителя.

Если принять, что $N_A = 1$, т. е. растворенного вещества нет, то k будет равно давлению насыщенного пара над чистым растворителем p_A^0 . Тогда

$$p_A = p_A^0 N_A \quad (\text{III.8})$$

Согласно уравнению (III.8) давление насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению его над чистым растворителем, умноженному на мольную долю растворителя. Этот закон называется **законом Рауля***. Уравнение (III.8) можно представить в другом виде. Если обозначить мольную долю растворенного вещества N_B ; то $N_A + N_B = 1$. Отсюда $N_A = 1 - N_B$. Подставляя N_A в уравнение (III.8), получим

$$p_A = p_A^0 (1 - N_B)$$

или

$$p_A^0 - p_A = p_A^0 N_B$$

Разделив последнее равенство на p_A^0 , получим

$$(p_A^0 - p_A) / p_A^0 = N_B \quad (\text{III.9})$$

* Рауль Франсуа (1830—1901), французский химик.

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества. Это второй вариант формулировки закона Рауля.

Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, называются *идеальными*. Чем более разбавлен раствор, тем он лучше подчиняется закону Рауля и тем он ближе к идеальному. С ростом концентрации раствора увеличивается отклонение его от идеального состояния. К растворам электролитов закон Рауля неприменим.

Задача

В 100 г воды растворено 68,4 г сахарозы. Определите давление пара раствора при 20 °С, если давление пара воды при этой температуре равно 2,3 кПа. Мольная масса сахарозы $M_{\text{сах}} = 342$ кг/кмоль, воды $M_{\text{вод}} = 18$ кг/кмоль.

Решение. В соответствии с уравнением (III.9) запишем:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = N_{\text{сах}}$$

По уравнению (III.5) находим:

$$N_{\text{сах}} = \frac{n_{\text{сах}}}{n_{\text{сах}} + n_{\text{вод}}}$$

$$n_{\text{сах}} = \frac{m_{\text{сах}}}{M_{\text{сах}}} = \frac{68,4 \cdot 10^{-3}}{342} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}$$

$$n_{\text{вод}} = \frac{m_{\text{вод}}}{M_{\text{вод}}} = \frac{0,1}{18} = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}$$

Отсюда

$$N_{\text{сах}} = \frac{0,2 \cdot 10^{-3}}{0,2 \cdot 10^{-3} + 5,55 \cdot 10^{-3}} = 0,0348$$

Из уравнения (III.9) находим:

$$p^0 - p = N_{\text{сах}} p^0$$

$$p = p^0 - N_{\text{сах}} p^0 \quad \text{или} \quad p = p^0 (1 - N_{\text{сах}})$$

вычисляем давление пара раствора

$$p = 2,3 (1 - 0,0348) = 2,2 \text{ кПа}$$

§ 12. Температура кристаллизации и кипения разбавленных растворов

В отличие от чистой жидкости раствор при его охлаждении не замерзает целиком при постоянной температуре. При какой-то температуре из раствора начинают выделяться кристаллы растворителя и, по мере охлаждения, количество их растет. Можно так охладить раствор, что он весь закристаллизуется. *Температурой кристаллизации (замерзания) раствора* считают температуру, при которой начинается образование кристаллов.

При кристаллизации растворов кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором и давление пара над кристалла-

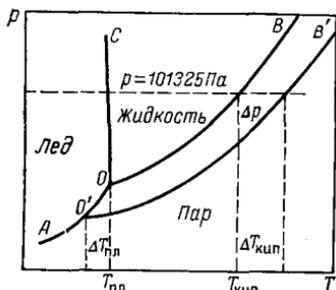


Рис. 28. Взаимосвязь между температурой и давлением при равновесии фаз в воде и в растворе.

ми растворителя и давление пара над раствором должно быть одинаково.

Фазовую диаграмму воды дополним кривой $O'B'$, характеризующей давление пара над раствором нелетучего вещества (рис. 28). В точке O' давление пара льда равно давлению пара над раствором. Температура, соответствующая

этой точке, будет температурой замерзания раствора.

Раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель. С увеличением концентрации раствора температура замерзания понижается. Установлено, что понижение температуры замерзания прямо пропорционально его моляльной концентрации

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{зам}} m \quad (\text{III. 10})$$

m — моляльная концентрация.

Если принять $m = 1$ моль/кг, то $\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{зам}}$. Следовательно, коэффициент $K_{\text{зам}}$ равен понижению температуры замерзания раствора, в котором содержится 1 моль растворенного вещества на 1 кг растворителя. Для каждого растворителя этот коэффициент постоянен и не зависит от природы растворенного вещества. Его называют *молярным понижением температуры замерзания или криоскопической постоянной* (от греческого слова криос — холод).

Если в 1 кг воды растворить 1 моль сахара или 1 моль глюкозы, или 1 моль любого вещества — неэлектролита, то полученные одномоляльные растворы будут замерзать при $-1,86^\circ\text{C}$, т. е. понижение температуры замерзания у них равно $1,86^\circ\text{C}$.

Любая жидкость кипит при такой температуре, при которой давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению. Если на рис. 28 провести прямую, соответствующую атмосферному давлению, то точки пересечения ее с кривыми OB и $O'B'$ будут соответствовать температурам кипения растворителя и раствора.

Раствор кипит при температуре более высокой, чем чистый растворитель. С увеличением концентрации раствора температура ки-

Т а б л и ц а 5. Криоскопические постоянные некоторых растворителей

Растворитель	Криоскопическая постоянная (эксп.)	Растворитель	Криоскопическая постоянная (эксп.)
Вода	1,85	Фенол	7,27
Бензол	5,07	Анилин	5,87
Нитробензол	8,1	Уксусная кислота	3,90

пения повышается. Повышение температуры кипения прямо пропорционально его молярной концентрации.

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{кип}} m \quad (\text{III.11})$$

Коэффициент $K_{\text{кип}}$ — молярное повышение температуры кипения или *эбулиоскопическая постоянная* (от латинского слова *эбулио* — вскипать). Эбулиоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества.

Уравнения (III.10) и (III.11) можно написать в общем виде

$$\Delta T = K m$$

Если в 1 кг (1000 г) растворителя растворен 1 моль неэлектролита, то $m = 1$ и

$$\Delta T = K$$

Если в 1000 г растворителя растворить 1 г неэлектролита, то полученный раствор будет разбавленнее. Для такого раствора

$$\Delta T = K/M$$

Если предположить, что растворяется g граммов вещества, то

$$\Delta T = \frac{Kg}{M}$$

При растворении g граммов вещества в 1 г растворителя

$$\Delta T = \frac{Kg}{M} \cdot 1000$$

а в L граммах растворителя

$$\Delta T = \frac{Kg}{ML} \cdot 1000$$

или

$$M = \frac{Kg}{\Delta TL} \cdot 1000 \quad (\text{III.12})$$

Уравнение (III.12) позволяет вычислить относительную молекулярную массу растворенного вещества, если известно понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора определенной концентрации.

Таблица 6. Эбулиоскопические постоянные некоторых растворителей

Растворитель	Эбулиоскопическая постоянная (эксп.)	Растворитель	Эбулиоскопическая постоянная (эксп.)
Вода	0,513	Спирт этиловый	1,04
Бензол	2,57	Четыреххлористый углерод	5,30

Понижение температуры замерзания растворов используется на практике для приготовления хладоносителей — жидкостей, которые охлаждают до низких температур и подают по трубам к месту потребления холода. Для этих целей применяют растворы хлорида натрия, хлорида кальция, этиленгликоля, но они вызывают коррозию труб. Более удобны водные растворы пропиленгликоля. Они не вызывают коррозию и не замерзают при температуре -50°C .

Задачи

1. Водный раствор замерзает при $271,5\text{ K}$. Определите температуру кипения этого раствора, если криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные для воды равны $1,85$ и $0,513$ соответственно.

Решение. Находим понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta T_{\text{зам}} = 273 - 271,5 = 1,5\text{ K}$$

Согласно уравнению (III.10)

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{зам}} m$$

откуда

$$m = \Delta T_{\text{зам}} / K_{\text{зам}} = 1,5 / 1,85 = 0,81\text{ моль/кг}$$

По уравнению (III.11) определяем $\Delta T_{\text{кип}}$

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{кип}} m$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0,513 \cdot 0,81 = 0,416\text{ K}$$

Отсюда температура кипения раствора равна

$$T_{\text{кип}} = 373 + 0,416 = 373,416\text{ K} \quad \text{или} \quad 100,416^{\circ}\text{C}$$

2. В 1000 г воды растворено 100 г сахарозы. Молярная масса сахарозы $M = 342\text{ г/моль}$.

Определите температуру кипения раствора.

Решение. По уравнению (III.12) находим повышение температуры кипения:

$$\Delta T = \frac{Kg}{ML} \cdot 1000$$

$$\Delta T = \frac{0,513 \cdot 100 \cdot 1000}{342 \cdot 1000} = 0,146\text{ K}$$

Отсюда температура кипения раствора равна

$$T = 373 + 0,146 = 373,146\text{ K}$$

или

$$t = 100 + 0,146 = 100,146^{\circ}\text{C}$$

3. Сколько глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ надо прибавить к $0,5\text{ л}$ воды, чтобы температура замерзания снизилась до -6°C ? $K_{\text{зам}}$ для воды $1,86$.

Решение. Согласно уравнению (III.12)

$$M = \frac{Kg}{\Delta T L} \cdot 1000$$

откуда

$$g = \frac{M\Delta TL}{K \cdot 1000}$$

$$g = \frac{92 \cdot 6 \cdot 500}{1,86 \cdot 1000} = 148,4 \text{ г}$$

§ 13*. Давление пара над растворами неограниченно смешивающихся жидкостей

Если оба компонента раствора являются достаточно летучими жидкостями, то давление насыщенного пара над раствором равно сумме парциальных давлений каждого компонента. Для идеальных растворов давление пара любого из компонентов пропорционально его мольной доле [см. уравнение (III.8)]. На диаграмме давление пара — состав (рис. 29) для идеального раствора, состоящего из компонентов А и В, зависимость парциальных давлений от состава выражается прямыми p_A и p_B . Математически каждая из этих прямых описывается соответствующим уравнением закона Рауля:

$$p_A = p_A^0 N_A \quad \text{и} \quad p_B = p_B^0 N_B \quad (\text{III.13})$$

где p_A^0 и p_B^0 — давление насыщенного пара соответственно компонентов А и В при данной температуре; N_A и N_B — мольная доля соответственно компонентов А и В в смеси.

Пар над смесью также состоит из компонентов А и В. Давление этого пара, например для смеси, состав которой отвечает точке С, можно определить, складывая давление пара А (отрезок 1) с давлением пара В (отрезок 2). На рис. 29 этому суммарному давлению соответствует точка D.

Математическое выражение зависимости суммарного давления пара от состава жидкой смеси можно получить, складывая уравнения (III.13):

$$p = p_A + p_B = p_A^0 N_A + p_B^0 N_B$$

Так как $N_A = 1 - N_B$, то

$$p = p_A^0 (1 - N_B) + p_B^0 N_B$$

или

$$p = p_A^0 - p_A^0 N_B + p_B^0 N_B$$

$$p = p_A^0 - (p_A^0 - p_B^0) N_B \quad (\text{III.14})$$

В уравнении (III.14) p_A^0 и p_B^0 — постоянные величины для данной температуры, переменными являются только суммарное давление пара p и мольная доля компонента В — N_B . Если при суммировании исходных уравнений (III.13) вместо N_B подставить $1 - N_A$, то получилось бы уравнение зависимости p от N_A подобно уравнению (III.14).

Во всех случаях графическая зависимость суммарного давления пара над идеальным раствором двух жидкостей $p_A + p_B$ от состава N , т. е. мольной доли любого компонента, выражается прямой.

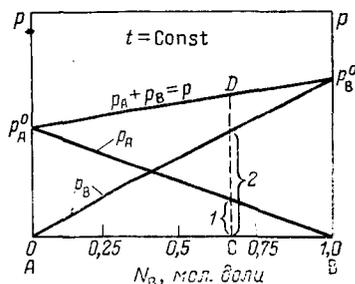


Рис. 29. Зависимость парциальных p_A и p_B и общего давлений пара над идеальным бинарным раствором от его состава.

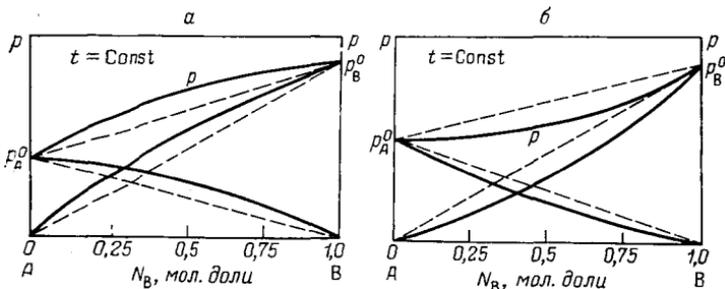


Рис. 30. Зависимость парциальных и общих давлений пара реального (сплошные линии) и идеального (пунктир) бинарных растворов от состава при положительных (а) и отрицательных (б) отклонениях от закона Рауля.

Для реальных растворов закон Рауля не всегда выполняется и парциальные давления паров компонентов могут быть или больше, или меньше, чем вычисленные по закону Рауля (рис. 30а, б). Соответственно суммарное давление пара в зависимости от состава меняется не прямо пропорционально, а по более сложному закону. В первом случае говорят о положительном отклонении от закона Рауля, а во втором — об отрицательном отклонении.

Растворами с положительным отклонением от закона Рауля являются системы ацетон — этиловый спирт, бензол — ацетон, вода — метиловый спирт. К растворам с отрицательным отклонением от закона Рауля относятся растворы вода — хлористый водород, вода — азотная кислота, хлороформ — ацетон. Растворов, к которым точно применим закон Рауля, значительно меньше. К ним относятся растворы веществ, близких по строению, например смесь бензола и толуола.

§ 14*. Температура кипения растворов двух жидкостей

Жидкости, у которых при одной и той же температуре давления насыщенного пара различны, кипят при разных температурах. Более летучая жидкость с большим давлением пара кипит при более низкой температуре; менее летучая жидкость с меньшим давлением пара, кипит при более высокой температуре. Для жидкостей А и В (рис. 29) температуры кипения, следовательно, должны быть разными (рис. 31). Температура кипения смеси, даже для идеальных растворов, в зависимости от состава изменяется не по прямой, а по некоторой кривой (кривая 1). Это связано с тем, что величины p_A^0 и p_B^0 в уравнении (III.14) с повышением температуры увеличиваются не в одинаковой степени и поэтому суммарное давление паров p не будет прямо пропорционально температуре.

Насыщенный пар раствора, оба компонента которого летучи, также содержит эти компоненты. Однако пар по составу отличается от равновесной с ним жидкости, в нем больше того компонента, который кипит при более низкой температуре.

На рис. 31 кривая 2 характеризует состав насыщенного пара. При температурах, лежащих выше кривой 2, компоненты смеси находятся в состоянии пара, ниже кривой 1 — в жидком состоянии. Область, заключенная

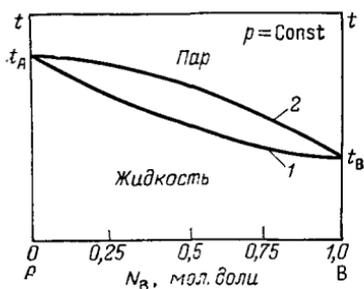


Рис. 31. Диаграмма температура кипения — состав для смеси двух жидкостей:

1 — кривая температур кипения; 2 — кривая состава пара.

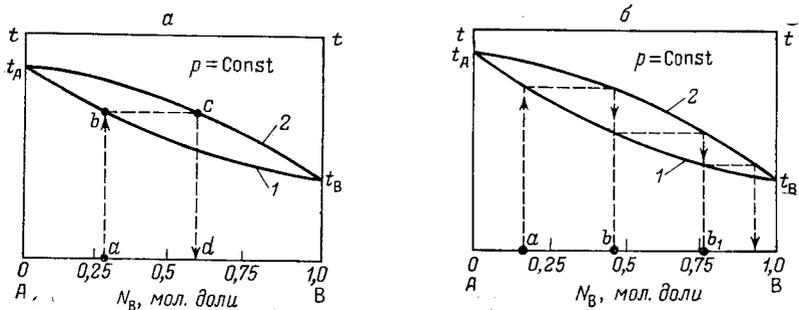


Рис. 32. Ход процесса перегонки простой (а) и дробной (б).

между кривыми 1 и 2, отвечает гетерогенному равновесию жидкость — пар. Взаимное расположение кривых 1 и 2 на диаграмме температура кипения — состав (см. рис. 31) соответствует первому закону Коновалова*. Согласно этому закону Коновалова пар по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью обогащен тем компонентом, прибавление которого к жидкости снижает ее температуру кипения.

Используя диаграммы температура кипения — состав, рассмотрим различные виды перегонки. Предположим, что состав первоначально взятой жидкости определяется точкой *a* (рис. 32а), т. е. в ней значительно больше компонента А. Если эту жидкость довести до кипения, то она закипит при температуре, соответствующей точке *b*. Равновесный, с кипящей жидкостью, пар будет иметь ту же температуру. Состав его находят, проводя изотерму до пересечения с кривой 2 — точка *c*. Если этот пар сконденсировать, то полученный конденсат будет содержать значительно больше летучего компонента В (точка *d*), чем первоначально взятая жидкость. Естественно, что по мере удаления из кипящей жидкости преимущественно компонента В она будет обогащаться высококипящим компонентом А, на диаграмме точка *a* постепенно будет смещаться к точке А.

Для выделения более летучего компонента можно применить фракционную или дробную перегонку (рис. 32б). Пусть точка *a* соответствует составу исходной жидкости. При отборе и конденсации первой фракции получим жидкость состава *b*. Если ее довести до кипения, то пар, а, следовательно, и второй конденсат по составу будет отвечать точке *b*₁. Повторяя многократно этот процесс, можно получить практически чистый компонент В. Фракционная перегонка, связанная с отбором отдельных фракций и с последующей повторной их перегонкой — очень сложный и трудоемкий процесс. Поэтому в промышленности проводят фракционную перегонку непрерывным методом. Такая перегонка называется ректификацией. Ректификация широко используется в спиртовой промышленности для получения чистого этилового спирта и в винодельческой промышленности для получения, так называемого, коньячного спирта из виноградного вина.

§ 15*. Азеотропные смеси

Для некоторых растворов с положительным или отрицательным отклонением от закона Рауля кривые изменения давления от состава имеют резко выраженный максимум или минимум (рис. 33). Максимум на кривой давление — состав соответствует смеси с низкой температурой кипения, минимальное давление пара отвечает смеси с наиболее высокой температурой кипения.

Установлено, что точки максимума или минимума на кривых давления пара (или температур кипения) отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ними пара (второй закон Коновалова).

* Коновалов Дмитрий Петрович (1856—1929), советский химик, академик.

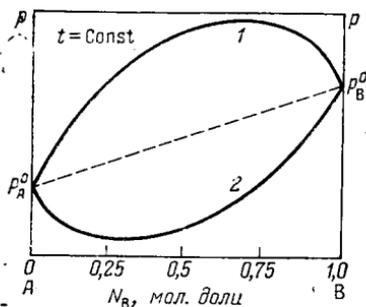


Рис. 33. Диаграмма давления пара — состав для смесей при положительных (1) и отрицательных (2) отклонениях от закона Рауля.

Если составы раствора и равновесного с ним пара одинаковы, то разделить такую смесь перегонкой невозможно. Поэтому они получили название *неразделенно-кипящих* или *азеотропных растворов*.

На рис. 34 даны диаграммы температуры кипения — состав растворов с минимумом и максимумом температур кипения. Кривая 1 определяет температуру кипения раствора, кривая 2 — состав пара. В точках минимума и максимума эти кривые сливаются.

Это означает, что состав таких растворов при перегонке не меняется и они кипят при постоянной температуре.

К азеотропным растворам с минимумом температуры кипения относится смесь этилового спирта с водой, которая при содержании воды 4,43% кипит при 78,13°C (температура кипения чистого спирта 78,3°C, воды 100°C). Азеотропным раствором с максимумом температуры кипения является водный 68%-ный раствор азотной кислоты. Его температура кипения 120,5°C, температура кипения 100%-ной азотной кислоты 86°C.

Если вещества образуют азеотропную смесь с минимумом температуры кипения, то фракционная перегонка или ректификация их раствора любой концентрации приведет к его разделению на азеотропный раствор и один из компонентов. Азеотропный раствор будет отгоняться и конденсироваться, а остаток перегоняемой жидкости будет представлять собой один из компонентов смеси. Если вещества дают азеотропную смесь с максимумом температуры кипения, то в процессе ректификации раствора из него удаляется один из компонентов, а оставшаяся жидкость будет нераздельно-кипящим раствором.

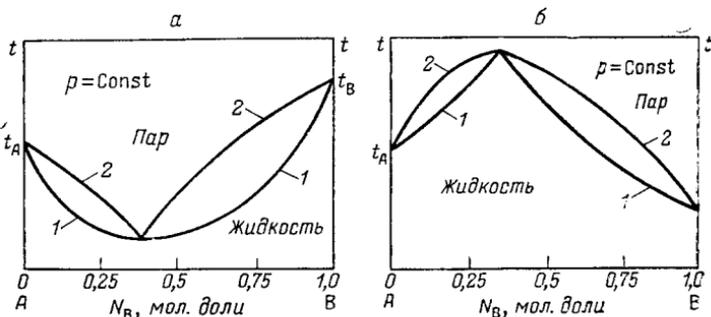


Рис. 34. Диаграммы температуры кипения — состав бинарной смеси с минимумом (а) и максимумом (б) температуры кипения.

1 и 2 — см. рис. 31.

Вопросы для повторения

1. Чем отличается гомогенная система от гетерогенной?
2. Что называется фазой, компонентом, числом степеней свободы?
3. Что характеризует фазовая диаграмма?
4. Какая зависимость между температурой плавления и давлением наиболее типична для большинства веществ?
5. Что называется раствором? Какие применяются способы выражения концентрации раствора?

6. От каких физических параметров зависит растворимость газа в жидкости?
7. От чего зависит взаимная растворимость ограниченно смешивающихся жидкостей?
8. На чем основана экстракция вещества из раствора?
9. Чем объяснить, что в некоторых случаях растворение твердых тел сопровождается выделением теплоты?
10. Что такое осмос и от чего зависит осмотическое давление раствора?
11. Как зависит давление насыщенного пара растворителя над раствором от концентрации нелетучего растворенного вещества?
12. Как изменяется температура кипения и температура замерзания раствора с увеличением концентрации нелетучего растворенного вещества?
13. Как изменяется давление пара от состава у растворов положительно и отрицательно отклоняющихся от закона Рауля?
14. Чем отличается пар по составу от равновесной жидкости?
15. Что называется азеотропной смесью?

§ 1. Скорость химической реакции

Химические реакции могут протекать с самыми различными скоростями. Некоторые реакции заканчиваются за тысячные доли секунды. К ним относятся, например, реакции разложения взрывчатых веществ. Продолжительность других реакций измеряется часами; реакции, идущие в земной коре — геохимические процессы — совершаются в течение тысячелетий. Одна и та же реакция в зависимости от условий ее проведения может идти с различными скоростями.

Раздел физической химии, в котором изучается скорость химических реакций и влияние на нее различных факторов (концентрации реагирующих веществ, температуры, давления, света, катализаторов и др.), называется *химической кинетикой*.

Скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Это может быть или одно из исходных веществ, концентрация которого во времени уменьшается, или один из продуктов реакции, концентрация которого в ходе реакции возрастает. Во всех случаях скорость химической реакции есть производная концентрация по времени:

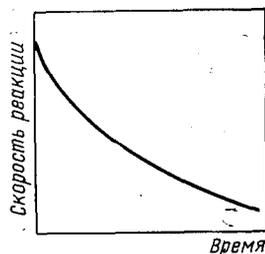
$$v = \pm dc/dt \quad (IV.1)$$

Скорость реакции всегда положительна. Изменение же концентрации исходных веществ отрицательно, так как концентрация исходных веществ уменьшается. Поэтому в правой части уравнения (IV.1) ставят знак минус. Для продуктов реакции производная, а, следовательно, и скорость положительны (знак плюс).

Для взаимодействия между молекулами необходимо их столкновение. Чем выше концентрация реагирующих веществ, тем больше молекул находится в единице объема и тем чаще они сталкиваются друг с другом. Следовательно, скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ. Зависимость скорости простых химических реакций от концентрации определяется законом действия масс, по которому скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, стоящему перед формулой данного вещества в уравнении реакции. Например, для реакции окисления оксида азота



Рис. 35. Изменение скорости реакции во времени.



скорость может быть вычислена по следующему уравнению

$$v = kc_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2}$$

Для общего случая реакции между двумя веществами А и В

$$v = kc_A^n c_B^m \quad (\text{IV.2})$$

где c_A и c_B — концентрации вещества А и В; n и m — стехиометрические коэффициенты; k — константа скорости.

Если принять $c_A = c_B = 1$, то $v = k$, т. е. константа скорости реакции равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Константа скорости определяется природой реагирующих веществ и зависит от тех же факторов, что и скорость химической реакции, кроме концентрации.

По мере протекания химических реакций скорость их обычно уменьшается, так как исходные вещества расходуются и их концентрация снижается (рис. 35). Константа же скорости независимо от изменения концентрации остается постоянной.

Задачи

1. Определите, во сколько раз изменится скорость реакции



если давление будет увеличено в два раза.

Решение. Согласно уравнению (IV.2)

$$v = kc_A^n c_B^m$$

Для реакции между газами произведение концентраций можно заменить произведением парциальных давлений, т. к. давление газа пропорционально его концентрации.

$$v = k' p_A^n p_B^m$$

Для данной реакции скорость определяется уравнением

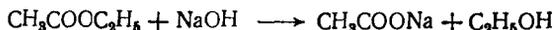
$$v_1 = k' p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}^2$$

При увеличении давления в два раза скорость будет равна:

$$v_2 = k' (2p_{\text{NO}})^2 (2p_{\text{H}_2})^2 = k' \cdot 16 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}^2$$

Отсюда $v_2/v_1 = 16$, т. е. при увеличении давления в два раза, скорость реакции возрастет в 16 раз.

2. При данной температуре реакция омыления эфира



заканчивается в 2 ч. Сколько времени потребуется для окончания реакции, если смесь разбавить водой в 5 раз.

Решение. Согласно уравнению (IV.2)

$$v = kc_A^n c_B^m$$

Для данной реакции

$$v_1 = kc_{эф}c_{ц}$$

После разбавления скорость будет равна:

$$v_2 = k \frac{c_{эф}}{5} \frac{c_{ц}}{5} = k \cdot \frac{1}{25} c_{эф}c_{ц}$$

Отсюда $v_1/v_2=25$, т. е. скорость реакции уменьшается при разбавлении в 25 раз.

Для окончания реакции потребуется $2 \cdot 25 = 50$ ч.

§ 2. Зависимость скорости реакции от температуры

С повышением температуры скорость химических реакций возрастает. Из уравнения (IV.2) видно, что возрастание скорости реакции связано с увеличением константы, так как концентрации реагирующих веществ от температуры не зависят. Если обозначить через k_T константу скорости реакции при температуре T , а через k_{T+10} константу скорости при температуре на 10°C большей, то отношение этих констант будет равно температурному коэффициенту скорости реакции γ :

$$\gamma = k_{T+10}/k_T \quad (\text{IV.3})$$

Значение коэффициента γ колеблется в пределах от 2 до 4, т. е. при повышении температуры на 10°C скорость химической реакции возрастает в 2—4 раза (правило Вант-Гоффа).

Если принять, что температурный коэффициент равен двум, то при нагревании реагирующих веществ от 20°C до 100°C скорость реакции увеличится в 256 раз:

$$k_{T+80}/k_T = 2^8 = 256$$

Правило Вант-Гоффа приближенное, оно справедливо только для реакций, протекающих при обычных температурах и в небольшом температурном интервале. С повышением температуры температурный коэффициент скорости реакции уменьшается. Более точная зависимость скорости химической реакции (константы скорости) от температуры экспериментально установлена Аррениусом*

$$\ln k = B - A/T \quad (\text{IV.4})$$

где A и B — постоянные для данной реакции.

В области очень низких температур скорость химических реакций очень мала и от температуры уже не зависит.

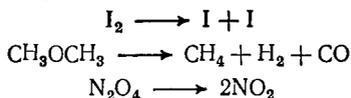
* Аррениус Сванте Август (1859—1927), шведский физико-химик. Лауреат Нобелевской премии (1903 г.).

§ 3*. Кинетическая классификация химических реакций

Все химические реакции классифицируют по молекулярности и порядку реакции.

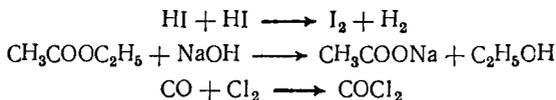
Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. Известны моно-, би- и тримолекулярные реакции.

Мономолекулярными (одномолекулярными) называются такие реакции, в которых химическому превращению подвергается одна молекула. К таким реакциям, например, относятся реакции разложения

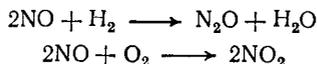


а также процессы, связанные с внутримолекулярными перегруппировками (изомеризация).

Бимолекулярными (двухмолекулярными) реакциями считаются такие, у которых в элементарном акте взаимодействия участвуют (сталкиваются) две молекулы. Это могут быть молекулы одного или разных веществ:



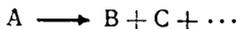
К тримолекулярным относятся реакции, у которых в элементарном акте сталкиваются три молекулы:



Одновременное столкновение трех молекул случается довольно редко, поэтому тримолекулярных реакций по сравнению с бимолекулярными очень мало. Реакций большей молекулярности практически не бывает.

Очень часто из химического уравнения можно сделать вывод, что в реакции участвует гораздо большее число молекул, чем одна, две или три. На самом деле эти реакции протекают в несколько стадий, в каждой из которых взаимодействие осуществляется при столкновении двух, или редко трех, молекул.

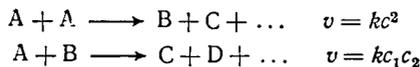
Каждому типу реакции соответствует определенная зависимость ее скорости от концентрации — *кинетическое уравнение реакции*. Для мономолекулярной реакции



кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = kc$$

Для бимолекулярных реакций



Кинетические уравнения тримолекулярных реакций

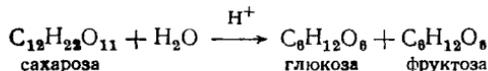
$$\begin{aligned} v &= kc^3 \\ v &= kc_1^2c_2 \\ v &= kc_1c_2c_3 \end{aligned}$$

По виду уравнения зависимости скорости от концентрации различают реакции по порядку.

Скорость реакции первого порядка пропорциональна концентрации в первой степени. Скорость реакций второго и третьего порядков зависит от концентрации во второй и третьей степени соответственно. В общем случае порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций в кинетическом уравнении. Такая формальная классификация реакций по порядку допускает возможность реакций нулевого порядка, скорость которых постоянна во времени, а также реакций дробных порядков.

Для простых по механизму реакций понятие молекулярности и порядка совпадают, но очень часто порядок реакции не соответствует ее молекулярности. Это объясняется тем, что большинство реакций является совокупностью последовательно или параллельно протекающих элементарных реакций.

В некоторых случаях несовпадение молекулярности и порядка реакции вызвано большим избытком одного из реагентов. Например, при инверсии сахарозы в разбавленном водном растворе HCl



изменение концентрации воды так незначительно, что его можно не учитывать. Тогда в кинетическом уравнении этой реакции

$$v = k c_{\text{сах}} c_{\text{вод}}$$

произведение $k c_{\text{вод}}$ постоянно, поэтому можно записать

$$v = k_1 c_{\text{сах}}$$

Полученное кинетическое уравнение относится к реакции первого порядка, следовательно, реакция инверсии сахарозы первого порядка, хотя по существу она бимолекулярна.

§ 4*. Константа скорости реакции

Множитель k в кинетических уравнениях реакций называется константой скорости. Константы скорости реакции различных порядков можно определить интегрированием соответствующих кинетических уравнений.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка имеет вид:

$$v = k_1 c \quad \text{или} \quad -dc/d\tau = k_1 c$$

где c — концентрация вещества в момент времени τ .

Если обозначить через a начальную концентрацию вещества, а через x изменение концентрации за время τ , то $c = a - x$. Подставив это значение c в кинетическое уравнение, получим:

$$-\frac{d(a-x)}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} = k_1(a-x)$$

Перепишем это уравнение в таком виде:

$$k_1 d\tau = \frac{dx}{a-x}$$

Интегрируя уравнение, получим

$$k_1 \int d\tau = \int \frac{dx}{a-x}$$

$$k_1 \tau = -\ln(a-x) + \text{const}$$

Для определения постоянной интегрирования в уравнение подставим параметры начала реакции, $\tau = 0$ и $x = 0$. Тогда найдем

$$\text{const} = \ln a$$

Подставив это значение постоянной в приведенное выше уравнение, получим:

$$k_1 \tau = -\ln(a-x) + \ln a$$

или

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{IV.5})$$

Из этого уравнения следует, что единицей измерения константы скорости первого порядка будет с^{-1} .

Для реакции второго порядка кинетическое уравнение имеет вид:

$$\frac{dx}{d\tau} = k_2(a-x)(b-x)$$

где a и b — начальные концентрации реагирующих веществ. Если $a=b$, то

$$\frac{dx}{d\tau} = k_2(a-x)^2$$

Разделяя переменные и интегрируя это уравнение, получим

$$k_2 \int d\tau = \int \frac{dx}{(a-x)^2}$$

откуда

$$k_2 \tau = \frac{1}{a-x} + \text{const}$$

При $\tau=0$ и $x=0$

$$\text{const} = -1/a \quad \text{и} \quad k_2 \tau = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}$$

Из этого уравнения найдем значение k_2

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)} \quad (\text{IV.6})$$

Если концентрация выражена в моль/м³, а время в секундах, то единицей измерения константы будет м³/((моль·с).

Если начальные концентрации реагирующих веществ не равны ($a \neq b$), то после интегрирования получим следующее уравнение для константы реакции второго порядка

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (\text{IV.7})$$

Подобным образом можно получить и уравнение для константы скорости реакции третьего порядка.

Значение константы скорости и порядок реакции определяют экспериментально следующим образом. Из смеси реагирующих веществ, начальная концентрация которых известна, через определенные промежутки времени отбирают пробы и в них находят концентрацию не вступившего в реакцию вещества. Полученные данные подставляют в уравнения для констант скоростей реакции первого, второго и третьего порядка и определяют в каком из них константа будет иметь постоянное значение. Эта постоянная величина и будет константой скорости данной реакции. Знание порядка реакции позволяет проводить ряд очень полезных практических расчетов.

Задача

Сахароза в 0,5 н. растворе хлористоводородной кислоты за 20 мин гидролизуется на 50%. Определите время, необходимое для гидролиза сахарозы на 75 и 90%.

Решение. Реакция гидролиза сахарозы первого порядка, поэтому

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad (\text{IV.5})$$

или

$$k_1 = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}$$

Вычисляем константу скорости реакции:

$$k_1 = \frac{2,3}{20 \cdot 60} \lg \frac{100}{100-50} = 5,77 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$$

Определяем время, необходимое для гидролиза:

$$\tau = \frac{2,3}{k_1} \lg \frac{a}{a-x}$$

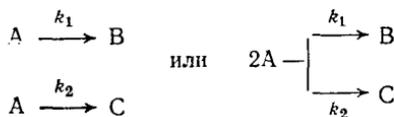
$$\tau_{75} = \frac{2,3}{5,77} \cdot 10^4 \lg \frac{100}{100-75} = 2400 \text{ с} \approx 40 \text{ мин}$$

$$\tau_{90} = \frac{2,3}{5,77} \cdot 10^4 \lg \frac{100}{100-90} = 4000 \text{ с} \approx 67 \text{ мин}$$

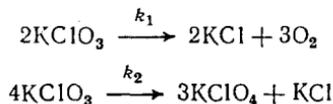
§ 5*. Сложные реакции

Во многих случаях реальные химические процессы состоят не из одной, а из нескольких простых химических реакций, связанных между собой. К таким сложным реакциям относятся параллельные, обратимые, последовательные и сопряженные реакции.

Параллельными реакциями называются такие, у которых одни и те же исходные вещества, реагируя одновременно, образуют разные продукты. Схематически параллельные реакции можно представить так



Типичным примером реакций подобного типа может служить разложение при нагревании хлората калия (бертолетовой соли), которое может идти в двух направлениях:



Для каждой из реакций можно написать свое кинетическое уравнение

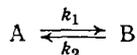
$$\begin{array}{l} dx_1/d\tau = k_1(a-x) \\ dx_2/d\tau = k_2(a-x) \end{array}$$

В данном случае изменение концентрации x исходного вещества за время τ складывается из изменения концентрации этого вещества в ходе первой реакции x_1 и второй x_2 , т. е. $x = x_1 + x_2$. Суммируя эти кинетические уравнения, получим общее кинетическое уравнение параллельных реакций

$$dx/d\tau = (k_1 + k_2)(a - x) \quad (IV.8)$$

В отличие от кинетических уравнений простых реакций кинетическое уравнение параллельных реакций включает несколько констант скоростей.

К *обратимым реакциям* относятся такие, которые идут как в прямом, так и в обратном направлениях. В общем случае эти реакции отвечают такой схеме



Скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций

$$v = v_1 - v_2$$

Скорость прямой реакции (уменьшение концентрации вещества A) определяется уравнением

$$v_1 = k_1(a - x)$$

По мере уменьшения концентрации вещества A и увеличения концентрации вещества B возрастает скорость обратной реакции

$$v_2 = k_2(b + x)$$

Общая скорость процесса в любой данный момент равна разности скоростей v_1 и v_2 :

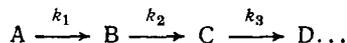
$$v = k_1(a - x) - k_2(b + x) \quad (IV.9)$$

Скорость прямой реакции со временем уменьшается, скорость обратной реакции возрастает. При достижении равенства этих скоростей наступит состояние равновесия и тогда

$$k_1(a - x) = k_2(b + x)$$

Константы скоростей k_1 и k_2 могут иметь разные значения и, следовательно, концентрации исходных и полученных веществ в состоянии равновесия не будут одинаковыми.

Последовательные реакции проходят в несколько следующих друг за другом реакций — промежуточных стадий.



Каждая из этих стадий представляет собой моно- или бимолекулярную реакцию, в результате которой образуются промежуточные вещества. Последовательными реакциями являются реакции гидролиза эфиров и полисахаридов, термический крекинг углеводородов.

Скорость последовательной реакции определяется наиболее медленно идущей стадией.

Сопряженными реакциями называются реакции вида



Характерная особенность сопряженных реакций заключается в том, что если первая реакция может идти самостоятельно, то вторая идет только совместно с первой. Без первой реакции не идет и вторая. Так, например, иодистоводородная кислота не окисляется таким сильным окислителем как пероксид

водорода. Вместе же с сульфатом железа (II), который легко окисляется пероксидом водорода, будет окисляться и иодистоводородная кислота. Таким образом реакция окисления сульфата железа индуцирует окисление иодистоводородной кислоты. Общим для обеих реакций веществом А в данном случае является пероксид водорода (актор), сульфат железа (В) служит индуктором.

§ 6. Теория активных столкновений

Химическое взаимодействие между молекулами возможно только при их столкновении, поэтому скорость химической реакции должна определяться числом столкновений между реагирующими молекулами в единицу времени. Однако для любой реакции это число столкновений так велико, что если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию, реакции закончились бы за очень короткое время. Это несоответствие фактически наблюдаемой скорости химических реакций с вычисленной по числу столкновений дает основание считать, что далеко не всякое столкновение между молекулами реагирующих веществ может сопровождаться химическим взаимодействием.

Расхождение между общим числом столкновений и числом столкновений между молекулами, которые приводят к химическому взаимодействию, позволило Аррениусу сделать предположение о том, что при столкновении вступают в реакцию только те молекулы, которые обладают большей энергией по сравнению со средним значением энергии молекул. При всякой химической реакции для образования новых молекул продуктов реакции должны быть ослаблены или разорваны внутримолекулярные связи в молекулах реагирующих веществ. Если сталкивающиеся молекулы обладают большой энергией, то ее будет достаточно для ослабления или разрыва связей и реакция пойдет. Если энергия молекул меньше необходимой, то столкновение будет неэффективным и молекулы продуктов реакции не будут образовываться.

Избыточная энергия по сравнению со средней энергией, которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение привело к химической реакции, называется *энергией активации*. Ее измеряют в кДж/моль. Молекулы, обладающие такой энергией, считаются активными.

Число активных молекул всегда меньше, чем общее число молекул, и составляет:

$$N_{\text{акт}} = N_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{IV.10})$$

или после логарифмирования

$$\ln N_{\text{акт}} = \ln N_0 - E_a/RT$$

где $N_{\text{акт}}$ — число активных молекул; N_0 — общее число молекул; E_a — энергия активации.

При повышении температуры число активных молекул увеличивается, число столкновений между ними также увеличивается, а, следовательно, возрастает и скорость химической реакции.

Энергия активации химических реакций обычно составляет от 50 до 300 кДж/моль. Если энергия активации мала, то число активных молекул велико и скорость такой реакции будет большой. При больших значениях энергии активации только малая часть молекул будет активной и скорость реакций будет очень невелика. Примером такой реакции является реакция синтеза аммиака, энергия активации которой равна 327 кДж/моль. При обычных условиях она идет крайне медленно.

Предположим, что реакция протекает между двухатомными молекулами по следующей схеме:



Механизм такой элементарной реакции можно представить следующим образом. При столкновении двух двухатомных молекул разрываются или ослабляются внутримолекулярные связи $A-B$ и $C-D$ и образуется неустойчивое соединение — активный комплекс из четырех атомов, который затем распадается на две новые молекулы:



В активном комплексе расстояния между атомами больше, чем в нормальных молекулах, вследствие чего активный комплекс обладает повышенной энергией. Энергия, необходимая для образования активного комплекса, и есть энергия активации реакции.

На рис. 36 показано изменение энергии в ходе реакции. Точка I на оси ординат соответствует запасу энергии молекул исходных веществ AB и CD , точка II — запасу энергии молекул продуктов реакции AC и BD . В данном случае запас энергии молекул продуктов реакции меньше, чем у исходных веществ, система переходит с более высокого энергетического уровня на более низкий, т. е. реакция является экзотермической. Разность уровней энергии начального и конечного состояний равна тепловому эффекту химической реакции ΔH .

Уровень III определяет тот наименьший запас энергии, которым обладает активный комплекс. Разность между уровнями III и I равна энергии активации прямой реакции E_{a1} . Если реакция идет в обратном направлении, то энергия активации ее будет E_{a2} . Независимо от направления при переходе от начального состояния в конечное система должна преодолеть энергетический барьер, равный энергии активации. Чем меньше энергия активации, тем большее число молекул могут преодолеть этот барьер и тем выше скорость реакции.

Для вычисления энергии активации можно воспользоваться уравнением (IV.10), записав его в следующем виде:

$$Z_{\text{акт}} = Z_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{IV.11})$$

где $Z_{\text{акт}}$ — число столкновений активных молекул; Z_0 — число всех столкновений молекул.

Так как число столкновений активных молекул определяет скорость химической реакции, уравнение (IV.11) можно представить так:

$$v = v_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{IV.12})$$

или

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

где v и k — скорость и константа скорости реакции; v_0 и k_0 — скорость и константа скорости реакции при условии, что все столкновения приводят к реакции.

Если уравнение (IV.12) прологарифмировать, то получим:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$$

Обозначим $\ln k_0$ через постоянную B , тогда

$$\ln k = B - E_a/RT \quad (\text{IV.13})$$

Сравнивая уравнение (IV.13) с уравнением Аррениуса (IV.4), можно сделать вывод об их идентичности, хотя уравнение (IV.4) эмпирическое, а уравнение (IV.13) получено на основании молекулярно-кинетической теории.

Соотношение (IV.13) представляет собой уравнение прямой в координатах $\ln k$ и $1/T$ (рис. 37). Тангенс угла наклона прямой равен E_a/R , откуда легко определить E_a . Для построения прямой достаточно знать два значения констант скорости k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2 .

Подобный расчет можно провести и аналитически.

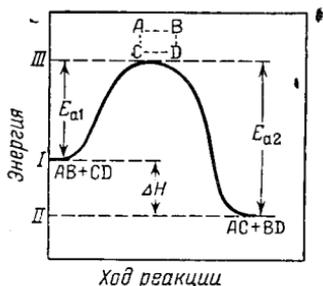


Рис. 36. Изменение энергии системы в ходе реакции.

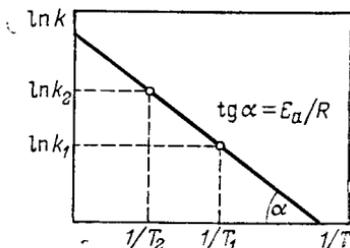


Рис. 37. Графическое определение энергии активации.

Для двух различных температур можно записать:

$$\ln k_1 = B - E_a/RT_1$$

$$\ln k_2 = B - E_a/RT_2$$

Вычитая одно уравнение из другого, получим

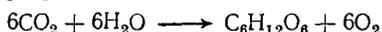
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (\text{IV.14})$$

Из уравнения (IV.14), переходя к десятичным логарифмам, трудно найти значение энергии активации.

§ 7. Фотохимические реакции

Фотохимическими реакциями называются реакции, протекающие под действием света. К фотохимическим процессам относится очень большое число различных реакций. Например, смесь газов водорода и фтора на свету взрывается, аммиак разлагается на азот и водород, под действием ультрафиолетового света образуется озон из молекулярного кислорода. Фотохимические реакции лежат в основе фотографических процессов, отбеливающего действия кислородсодержащих соединений хлора, люминесценции.

Важнейшим фотохимическим процессом является идущий в зеленых растениях фотосинтез — образование углеводов и других органических соединений из диоксида углерода и воды под действием энергии солнечного света, поглощаемого зеленым пигментом растений — хлорофиллом.



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

Фотохимическое действие света заключается в том, что атомы или молекулы реагирующих веществ, поглощая световые кванты — фотоны, возбуждаются.

Энергия фотона E связана с частотой излучения ν соотношением:

$$E = h\nu$$

где h — постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Отсюда следует, что большей энергией и химической активностью обладают световые лучи с большей частотой, т. е. с меньшей длиной волны. В видимом свете наиболее активными являются

* Тимирязев Климент Аркадьевич (1843—1920), основоположник русской школы физиологов растений.

ются фиолетовые лучи, наименее активна красная часть спектра.

При поглощении света молекулами вещества усиливается колебательное движение атомов и атомных групп, ослабляются связи между ними, т. е. молекулы переходят в активное состояние. В некоторых случаях энергии фотона достаточно для разрыва внутримолекулярных связей.

Между количеством поглощенной энергии при фотохимической реакции и количеством прореагировавшего вещества существует зависимость, выражаемая законом фотохимической эквивалентности Эйнштейна (1912). По этому закону каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает один квант излучения, вызывающего реакцию.

Экспериментальная проверка закона фотохимической эквивалентности показала, что иногда число прореагировавших молекул не равно числу поглощенных квантов. Поэтому для характеристики фотохимических реакций введено понятие квантового выхода. Квантовым выходом фотохимической реакции γ называется отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов света.

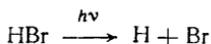
$$\gamma = N/n$$

где N — число прореагировавших молекул; n — число поглощенных квантов света.

По закону фотохимической эквивалентности квантовый выход должен равняться единице, но встречаются реакции, у которых он или меньше, или больше единицы.

Отклонения от закона фотохимической эквивалентности являются кажущимися и связаны с различными вторичными процессами. Так, квантовый выход меньше единицы наблюдается в тех случаях, когда часть фотонов поглощается молекулами посторонних веществ, находящихся в смеси с реагирующими веществами. Возможна и передача молекулами, поглотившими квант света, энергии другим молекулам при взаимных столкновениях.

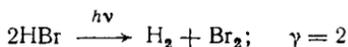
Квантовый выход больше единицы бывает тогда, когда превращения, вызванные поглощением молекулой кванта света, приводят к образованию активных частиц, вступающих во вторичные «темновые» реакции. Например, при фотохимическом разложении бромистого водорода первичный процесс сводится к диссоциации его на атомы:



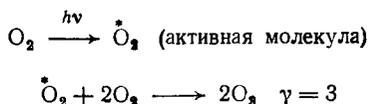
Затем идут вторичные реакции:



Общая схема процесса:



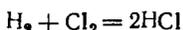
Реакцию образования озона из кислорода можно представить в виде следующих процессов:



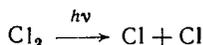
Таким образом, во всех случаях отклонения от закона фотохимической эквивалентности вызываются вторичными процессами. Первичные же превращения, непосредственно связанные с поглощением света, хорошо описываются законом Эйнштейна.

§ 8. Цепные реакции

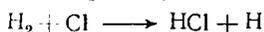
Наряду с обычными химическими реакциями, обусловленными простым взаимодействием молекул, известны реакции, протекающие более сложным путем. Примером такой реакции является фотохимическая реакция синтеза хлористого водорода:



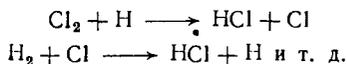
Если осветить на очень короткое время смесь газообразных водорода и хлора, то произойдет взрывная реакция и образуется хлористый водород. Эта реакция в действительности протекает по следующей схеме. На первой стадии под действием кванта света молекула хлора распадается на два атома — фотодиссоциация:



Образующиеся атомы хлора реагируют с молекулами водорода:



Атом водорода в свою очередь вступает в реакцию с одной из молекул хлора:



Таким образом, имеет место целая цепь последовательно повторяющихся реакций, каждая из которых приводит к образованию активной частицы: атома водорода или хлора. Такой тип реакций получил название *цепных*.

Если в результате элементарной реакции образуется не одна, а несколько активных частиц, то цепной процесс будет разветвленным (рис. 38). Число активных частиц лавинообразно увеличивается и в начальный период времени быстро возрастает и скорость реакции.

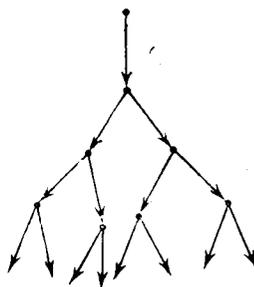


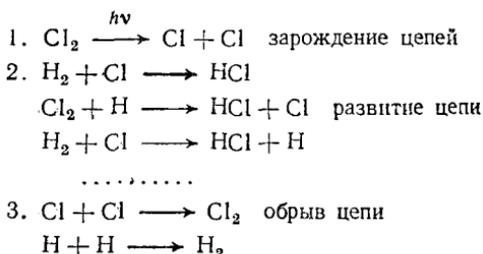
Рис. 38. Лавинообразное развитие разветвленной цепной реакции.

К цепным реакциям относятся очень многие фотохимические реакции ($\gamma \gg 1$), процессы горения и окисления, крекинг, полимеризация. Современная теория цепных реакций разработана Н. Н. Семеновым и Хиншельвудом*.

Во всякой цепной реакции следует различать три стадии:

1) зарождение цепей — стадия, на которой по каким-либо причинам появляются активные частицы; 2) развитие цепей; 3) обрыв цепей.

В рассмотренной выше цепной реакции синтеза хлористого водорода эти стадии включают следующие процессы:



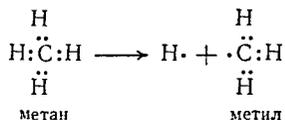
Взаимодействие атомов с образованием молекул — рекомбинация атомов — приводит к исчезновению активных частиц и, следовательно, к прекращению цепного процесса, т. е. обрыву цепи. Рекомбинация атомов идет с выделением большого количества энергии, достаточного для разрушения образовавшейся молекулы. Обычно обрыв цепи происходит на стенках реакционного сосуда, которые забирают выделяющуюся при рекомбинации энергию и стабилизируют молекулу. Энергия рекомбинации может передаваться и молекулам каких-либо примесей. Поэтому цепные реакции очень чувствительны к изменению концентрации не только реагирующих веществ, но и примесей. Форма реакционного сосуда также влияет на скорость цепных процессов. У цилиндрического сосуда по сравнению с шарообразным при одном и том же объеме поверхность больше и, следовательно, выше вероятность обрыва цепей.

В рассмотренной цепной реакции синтеза хлористого водорода активными частицами являются свободные атомы. В более сложных цепных реакциях активными частицами могут быть и свободные радикалы. Под радикалом понимают активную частицу с неспаренным электроном, которая обычно получается из молекулы при отщеплении от нее атома или группы атомов. Например, в метане атом углерода связан с атомами водорода четырьмя парами электронов. Если от молекулы метана отнять один атом водорода, то получим радикал — метил с одним неспаренным электро-

* Семенов Николай Николаевич (1896), советский академик, Герой Социалистического труда, лауреат Государственной и Нобелевской премий.

Хиншельвуд Сирил Норман (1897—1967), английский физико-химик, лауреат Нобелевской премии (1956).

ном, в принципе и атом водорода можно рассматривать как радикал:

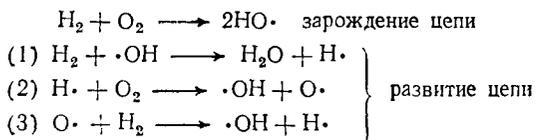


Радикалом можно считать и атом кислорода, у него два неспаренных электрона; существует радикал — гидроксид:



Радикалы обозначают химическим символом с точкой, например, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{OH}$, $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{NH}_2$.

Примером реакции, идущей с образованием радикалов, может служить реакция окисления водорода кислородом:



В этой цепной реакции вместе с радикалами $\text{H}\cdot$ и $\cdot\text{OH}$ на стадии (2) образуется бирадикал $\text{O}\cdot$ с двумя неспаренными электронами. Он взаимодействует с молекулой H_2 [стадия (3)], в результате появляются сразу два радикала $\cdot\text{OH}$ и $\text{H}\cdot$, т. е. цепь будет разветвленной.

Цепные реакции можно характеризовать как процессы, в которых превращение исходных веществ в продукты реакции осуществляется путем регулярного чередования нескольких реакций с участием свободных радикалов.

Цепные реакции очень распространены. К ним относятся процесс окислительной порчи жиров. Окисление жиров — это медленно развивающаяся цепная разветвленная реакция. В результате ее в жирах и жиросодержащих продуктах появляются соединения пероксидного характера, альдегиды, кетоны, низкомолекулярные кислоты. Жиры теряют свою биологическую ценность, становятся токсичными.

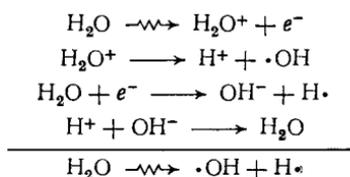
В виноделии получаемые красные вина очень часто изменяют свою окраску в ходе технологического процесса и при хранении вследствие окисления красящих веществ — процесса, часто имеющего характер обычной цепной реакции.

§ 9. Химическое действие излучений высоких энергий

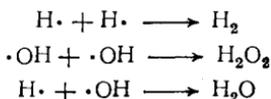
Раздел физической химии, в котором изучаются химические процессы, идущие под действием излучений высоких энергий, называется *радиационной химией*. Развитие радиационной химии связано с атомной энергетикой.

К излучениям высоких энергий относятся, в основном, рентгеновские лучи и γ -лучи. Радиационно-химические реакции вызывают также нейтроны, электроны, положительно и отрицательно заряженные ионы. Так как энергия частиц, применяемых в радиационной химии, во много раз превышает энергию квантов света, то при взаимодействии излучений больших энергий с веществом происходит его ионизация и образование свободных радикалов. Это так называемые первичные продукты взаимодействия. В дальнейшем они претерпевают последующие превращения. Химическое разложение вещества под действием ионизирующих излучений называется *радиолизом*.

Одной из самых простых радиационнохимических реакций является радиолиз воды. Под действием ионизирующего излучения могут идти следующие первичные реакции:



Радикалы взаимодействуют друг с другом с образованием водорода, пероксида водорода и воды



В пищевой промышленности перспективным является использование радиоактивного излучения, главным образом β - и γ -лучей, для инактивации ферментов вместо тепловой стерилизации пищевых продуктов в герметической таре, для пастеризации и дезинсекции пищевых продуктов и пищевого сырья, для задержания прорастания картофеля при его хранении.

§ 10. Катализ

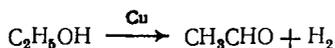
Катализ можно определить как изменение скорости химической реакции под влиянием веществ — катализаторов, которые участвуя в процессе, в результате сами остаются неизменными по количеству и химическому составу.

Если скорость реакции в присутствии катализатора увеличивается, то катализ считается положительным; если скорость реакции уменьшается, то катализ отрицательный. Обычно положительный катализ называют просто катализом. Катализатор, замедляющий скорость химической реакции, обычно называют ингибитором. Как правило, катализаторы не смещают химического равновесия,

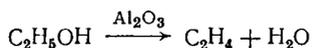
в одинаковой степени изменяя скорость прямой и обратной реакции. Катализаторы (ингибиторы) могут ускорить или замедлить наступление равновесия, но не влияют на его состояние, т. е. не изменяют константу равновесия.

По сравнению с количествами реагирующих веществ количество катализатора, заметно изменяющее скорость реакции, ничтожно мало. Например, скорость окисления сульфита натрия в водном растворе значительно возрастает при введении катализатора — сульфата меди в количестве 10^{-13} моль/л. С увеличением концентрации катализатора возрастает и скорость химической реакции.

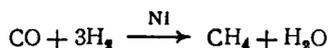
Катализаторы отличаются избирательностью действия — специфичностью, т. е. данный катализатор влияет на определенный вид реакций. Так, при пропускании паров этилового спирта при $300\text{—}400^\circ\text{C}$ над катализатором — медью или никелем — идет реакция дегидрирования спирта с образованием ацетальдегида:



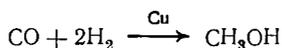
Если в качестве катализатора взять оксид алюминия Al_2O_3 , то происходит дегидратация спирта с образованием этилена:



В смеси оксида углерода с водородом на катализаторе — никеле при $240\text{—}260^\circ\text{C}$ образуется метан:



Если же в качестве катализатора взять медь, то синтезируется метиловый спирт:



Иногда катализатор образуется в ходе самого химического процесса. Такие реакции называются *автокаталитическими*, а само явление — *автокатализом*. При автокатализе скорость химической реакции вначале очень мала, с появлением продукта — катализатора она быстро возрастает и, достигнув максимума, снова снижается вследствие уменьшения концентраций реагирующих веществ.

Примером автокаталитической реакции может служить омыление эфира:



Катализатором этой реакции являются ионы H^+ , которые появляются в растворе при диссоциации получающейся уксусной кислоты.

Различают катализ гомогенный и гетерогенный. Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе (жидкой или газообразной), катализ называется *гомогенным*. К этому типу реакции относится окисление SO_2 до SO_3 в присутствии катализатора NO_2 , гидролиз углеводов (например, сахарозы) в водном растворе в присутствии кислоты.

При *гетерогенном* катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Обычно реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состоянии, а катализатором является твердое тело, при этом реакция протекает на границе двух фаз, т. е. на поверхности твердого катализатора. Например, окисление аммиака на поверхности платино-родиевого катализатора — типичный гетерогенный катализ. Гетерогенным катализом является и гидрогенизация жидких масел на металлическом никеле или его оксиде.

В некоторых случаях катализатором может быть материал стенки сосуда, в котором идет химическая реакция. Так, известно, что при получении коньячного спирта большое влияние на его качество оказывает материал перегонного аппарата. Используя стеклянный, медный или серебряный перегонный аппарат, получают коньячные спирты, отличающиеся по своим вкусовым качествам. Очевидно, при нагревании перегоняемой водно-спиртовой смеси на стенках аппарата идут различные химические реакции с образованием веществ, придающих коньячному спирту своеобразный вкус и запах. В зависимости от природы материала стенки (катализатора) эти продукты химических реакций будут различными.

Как было указано выше ингибиторы замедляют реакцию. В том случае, если ингибитор тормозит процесс окисления, его называют антиоксидантом или антиокислителем. Антиокислители широко применяют для стабилизации крекинг-бензинов и смазочных масел, предохранения от старения полимерных материалов и каучуков. Особенно важным является применение антиокислителей для предотвращения окислительной порчи жиров и жиросодержащих продуктов и увеличения сроков их хранения.

В состав ряда животных и растительных жиров входят природные антиокислители. Наиболее активными из них являются токоферолы (витамины группы Е). Антиокислительным действием обладают также производные пирокатехина, танины. В процессе производства и очистки жиров эти антиокислители могут частично удаляться, что резко снижает стойкость пищевых жиров к окислению. Животные жиры, как правило, очень бедны токоферолами и поэтому искусственное добавление в них токоферолов резко повышает стойкость животных жиров к прогорканию.

К настоящему времени синтезирован ряд веществ, обладающих антиокислительным действием. Это производные фенолов — бутилксианизол и бутилксилол, и эфиры галловой кислоты — этилгаллат и пропилгаллат. Добавление этих антиокислителей к жирам в малых количествах (0,01% к массе жира) резко замед-

ляет процесс прогоркания. Фенолы и их производные в достаточно больших количествах содержатся в древесном дыме и в копительной жидкости, получаемой из продуктов сухой перегонки древесины. Этим и объясняется стойкость против прогоркания и бактериальной порчи копченых пищевых продуктов.

В некоторых случаях смеси антиокислителей, натуральных или синтетических, оказываются более активными, чем каждый антиокислитель в отдельности. Это явление называется синергизмом. Синергетическим действием обладает и ряд веществ, не относящихся к антиокислителям. Например, лимонная и аскорбиновая кислоты в значительной степени повышают активность антиокислителей, т. е. являются синергистами.

§ 11. Гомогенный катализ

Во всех случаях гомогенного катализа катализатор реагирует с исходными веществами, образуя нестойкие промежуточные соединения. Иногда эти промежуточные соединения можно выделить и определить их состав, иногда это очень неустойчивые соединения и обнаружить их присутствие удастся только специальными методами, например, спектрофотометрическими.

Предположим, что идет реакция в присутствии катализатора К:

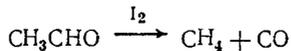


Этот процесс может идти по следующим стадиям

- 1) $\text{A} + \text{K} = \text{AK}$ (промежуточное соединение)
- 2) $\text{AK} + \text{B} = \text{AB} + \text{K}$

Увеличение скорости реакции при гомогенном катализе объясняется тем, что каждая из стадий характеризуется низкой энергией активации, и, следовательно, идет с большой скоростью. Соответственно увеличивается и скорость всего процесса.

Примером гомогенной каталитической реакции несколько более сложной, чем приведенная выше схема, является разложение ацетальдегида, которое катализируется подом:



Эта реакция протекает в две стадии:

- 1) $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI} + \text{CO}$
- 2) $\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$

Здесь катализатор образует два промежуточных соединения, которые затем взаимодействуют друг с другом, регенерируя катализатор.

Гомогенный катализ в растворах часто вызывается действием ионов H^+ и OH^- . К таким реакциям относятся реакции этерификации, гидролиз сложных эфиров, в том числе и жиров, инверсия

сахарозы. Ионы металлов катализируют реакции окисления, полимеризации, гидролиза. Известно, например, что окисление пищевых жиров значительно ускоряется в присутствии ионов меди, железа, марганца. Достаточно присутствия в 1 кг жира 10^{-7} г меди или 10^{-6} г железа, чтобы его стойкость к окислению снизилась более чем наполовину.

§ 12. Гетерогенный катализ

При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Отсюда следует, что площадь поверхностного слоя катализатора и его строение определяют активность катализатора. Для увеличения площади поверхностного слоя катализатору обычно придают пористую структуру или наносят его тончайшим слоем на какое-либо химически нейтральное вещество, также имеющее пористую структуру — пемзу, асбест и т. п. Такие катализаторы называются нанесенными, а вещество, на которое они наносятся, называются носителями или подкладками.

Большое влияние на активность твердого катализатора оказывает строение его поверхности. Установлено, что каталитической активностью обладает не вся поверхность, а только ее определенные участки — активные центры.

Поверхность катализатора, как и поверхность любого кристаллического твердого тела, неоднородна. На ней всегда есть трещины, пики, выступы (рис. 39). Атомы или группы атомов, находящиеся на вершинах этих пиков или выступов, по сравнению с атомами, расположенными в глубине, менее прочно связаны с кристаллической решеткой и обладают свободной валентностью. Благодаря этому они могут образовывать неустойчивые поверхностные промежуточные соединения с веществами жидкой или газовой фазы, т. е. на этих участках поверхности идет химическая реакция.

Наличие активных центров на поверхности катализатора подтверждается высокой чувствительностью катализаторов к действию каталитических ядов. Каталитическими ядами называются вещества, которые, присутствуя в реагирующей смеси в очень ма-

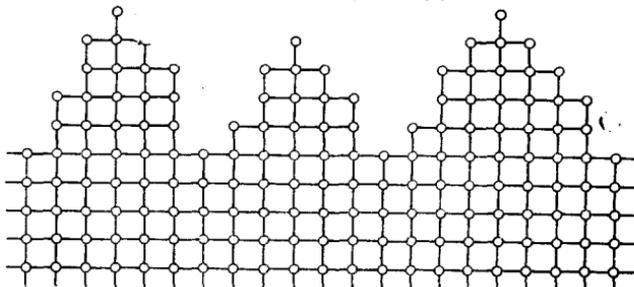


Рис. 39. Профиль поверхности катализатора.

лых количествах, способны понизить или полностью подавить активность катализатора. Например, при гидрировании жидких масел для получения твердого жира активность никелевого катализатора резко снижается, если в водороде будет незначительная примесь оксида углерода. Такое действие очень малых количеств каталитического яда объясняется тем, что молекулы яда покрывают не всю поверхность катализатора, а оседают (адсорбируются) только на его активных центрах, блокируют их и выводят из участия в реакции. Так как активные центры занимают небольшую часть поверхности, то для их «отравления» нужно мало молекул яда.

Всякое увеличение неоднородности поверхности должно увеличивать активность катализатора. Это достигают на практике введением в катализатор некоторых веществ, которые сами не являются катализаторами, но изменяя структуру поверхности, увеличивают активность катализатора. Эти вещества называются *промоторами*.

Очевидно, увеличением числа активных центров можно объяснить и высокую активность смешанных катализаторов. Так, при окислении аммиака до оксидов азота, используют катализатор, состоящий из Fe_2O_3 и V_2O_5 . Каждый из этих оксидов в отдельности обладает меньшей каталитической активностью.

На активность, а также избирательность нанесенных катализаторов влияет природа носителя. Один и тот же катализатор, нанесенный на разные носители, катализирует реакции разных типов. По теории, предложенной Н. И. Кобозевым*, это объясняется различным строением активных центров катализатора в зависимости от природы носителя и строения его поверхности.

Весь каталитический процесс на твердом катализаторе можно разбить на пять последовательно идущих стадий: 1) диффузия молекул реагирующих веществ к поверхности катализатора; 2) адсорбция реагирующих веществ на катализаторе; 3) химическая реакция; 4) десорбция молекул продуктов реакции; 5) диффузия продуктов реакции с поверхности катализатора в жидкую или газовую фазу. Первая и последняя стадии называются диффузионными, остальные кинетическими. Все эти стадии могут идти с различными скоростями, скорость же всего каталитического процесса определяется его наиболее медленной стадией. При низких температурах диффузионные стадии не влияют на скорость катализа, так как они обычно идут быстрее кинетических процессов. Кинетические стадии — адсорбция, химическая реакция, десорбция — характеризуется невысокими значениями энергии активации и, следовательно, также идут с большой скоростью. С повышением температуры скорость диффузии растет медленнее, чем скорость химической реакции, и при высоких температурах диффузионные стадии лимитируют скорость гетерогенного катализа.

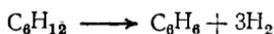
* Кобозев Николай Иванович (1903—1974), советский физико-химик.

§ 13*. Теория гетерогенного катализа

Предложено несколько теорий гетерогенного катализа, в основе которых лежит представление об адсорбции молекул реагирующего вещества активным центром катализатора и образовании на поверхности промежуточных соединений. Одна из теорий гетерогенного катализа предложена А. А. Баландиным* (1929 г.). Основные положения этой теории следующие.

1. Активный центр катализатора состоит из нескольких адсорбционных центров (атомов). 2. Адсорбционные центры расположены на поверхности в определенном порядке. 3. Порядок в расположении адсорбционных центров соответствует геометрическому строению молекулы, претерпевающей превращение на поверхности катализатора (принцип геометрического соответствия). 4. При адсорбции реагирующей молекулы на активном центре она деформируется. Происходит перераспределение внутримолекулярных связей, которое и приводит к образованию новых молекул — продуктов реакции.

Эта теория была экспериментально подтверждена на примере реакции дегидрирования циклогексана, катализируемой некоторыми металлами:



Плоская молекула циклогексана с шестичленным циклом может адсорбироваться на активном центре катализатора только в том случае, если адсорбционные центры (атомы) образуют правильный треугольник, размеры которого соответствуют размеру молекулы циклогексана (атомы 1, 2, 3 на рис. 40). Для того, чтобы деформировать молекулу и оторвать шесть атомов водорода, необходимо еще три адсорбционных центра (4, 5, 6). Таким образом, чтобы на катализаторе могла протекать реакция дегидрирования циклогексана, атомы активного центра катализатора должны образовывать правильный секстет (принцип геометрического соответствия). Это возможно не у всех металлов, так как порядок расположения атомов на поверхности катализаторов, определяющий строение активного центра, зависит от строения кристаллической решетки. Большое значение имеет и расстояние между атомами. Катализаторами этой реакции являются только те металлы, у которых расстояние между центрами атомов в кристаллической решетке лежит в пределах от 0,277 нм (Pt) до 0,248 нм (Ni). Металлы с аналогично построенной кристаллической решеткой, но с большими расстояниями между атомами, например, Ag (0,288 нм) или Pb (0,350 нм), каталитически неактивны.

Если в реакциях участвуют молекулы более простых веществ, активный центр катализатора может состоять из меньшего числа адсорбционных центров — двух, трех и т. д. Подобные активные центры были названы дуплетами, триплетами, квадруплетами, а в общем случае мультиплетами. Отсюда эта теория получила название *мультиплетной теории катализа*.

Мультиплетная теория катализа, используя принцип геометрического соответствия активного центра и реагирующей молекулы, позволяет решать вопросы, связанные с подбором катализатора для данной химической реакции, особенно, если в этой реакции участвуют сложные молекулы.

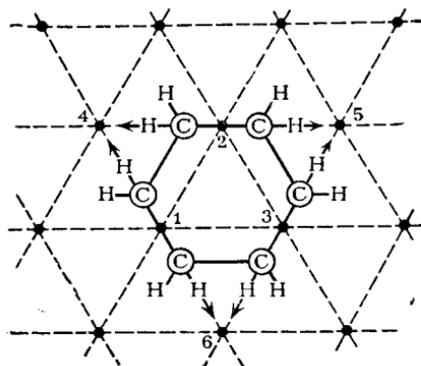


Рис. 40. Схема реакции дегидрирования циклогексана на платиновом катализаторе.

* Баландин Алексей Александрович (1898—1967), советский физико-химик, академик, лауреат Государственной премии СССР.

Кроме геометрического соответствия теория мультиплетов учитывает и энергетическое соответствие. Притяжение молекул активным центром не должно быть слишком слабым, так как в противном случае молекула не будет деформироваться и ее внутримолекулярные связи не будут ослаблены. Слишком сильное притяжение приведет к инактивации активного центра и отравлению катализатора.

§ 14. Ферментативный катализ

Ферментами называют биологические катализаторы, которые являются продуктами жизнедеятельности живых организмов. По сравнению с неорганическими катализаторами они имеют более сложное строение. Принято разделять их на простые и сложные или однокомпонентные и двухкомпонентные. Простые ферменты состоят только из белка, сложные — из белка и небелковой части, которую называют коферментом.

Ферменты отличаются высокой каталитической активностью и специфичностью. По каталитической активности ферменты значительно превосходят активность неорганических катализаторов. Так, 1 моль фермента каталазы при 0°C разлагает в одну секунду 200 000 молей пероксида водорода. Наиболее активный для этой реакции катализатор — платина — при 20°C разлагает за одну секунду только 10—80 молей пероксида (в расчете на 1 моль атомов катализатора).

В отличие от неорганических катализаторов ферменты обладают значительно большей специфичностью действия. В некоторых случаях фермент может катализировать превращение практически только одного какого-либо вещества. Например, фермент глюкозооксидаза, получаемый из плесневых грибов различных видов, специфически окисляет β -D-глюкозу до глюконовой кислоты и почти не действует на другие моносахариды. Во многих случаях специфичность ферментов проявляется в их действии только на определенный вид химической связи. Например, фермент — пепсин гидролизует пептидные связи в молекулах белка, образованные только ароматическими аминокислотами. Наименьшую специфичность обнаруживают ферменты, которые катализируют определенные группы реакций. Так, например, ферменты, называемые липазами, катализируют гидролиз любых сложных эфиров, включая и жиры.

Ферменты значительно более чувствительны к внешним условиям и их изменению, чем неорганические катализаторы. Они проявляют свою активность в строго определенном интервале значений pH среды. Изменение pH среды сразу же вызывает уменьшение активности фермента. Более чувствительны ферменты и к изменению температуры. Для каждого вида ферментов существует определенная оптимальная температура, при которой он проявляет максимальную активность. Обычно она лежит в пределах 40—60°C. Повышение температуры свыше 70—80°C может привести к полной инактивации фермента вследствие денатурации

белка. Неорганические катализаторы активны при температурах в несколько сот градусов.

Ферментативные процессы лежат в основе жизнедеятельности любого организма. В химические функции живых клеток входит разложение и синтез белка, жиров, углеводов, ряда различных и очень сложных веществ. Благодаря высокой специфичности и активности ферментов за короткое время и при сравнительно низких температурах в живом организме образуются необходимые для жизнедеятельности соединения.

Большое значение имеют ферментативные процессы в пищевой технологии. Практически нет ни одной отрасли пищевой промышленности, в основе технологии которой не лежали бы биологические ферментативные процессы.

Известно, что одним из основных процессов приготовления хлеба является брожение теста. Сахара, содержащиеся в муке, сбраживаются дрожжами с образованием диоксида углерода. Однако содержание собственных сахаров в муке очень невелико, и они не обеспечивают интенсивного газообразования. Но в муке есть ферменты — амилазы, которые могут расщеплять крахмал. В процессе брожения теста они поддерживают необходимую концентрацию моно- и дисахаридов. В некоторых случаях мука содержит ферменты с пониженной активностью. Тогда рекомендуется при замесе теста добавлять в него или солод — источник амилолитических ферментов, или амилолитические ферментные препараты бактериального или грибного (плесневого) происхождения.

Ферментативный гидролиз крахмала является основным технологическим процессом при промышленном получении спирта.

Применение ферментных препаратов в современном виноделии облегчает процесс переработки винограда и повышает качество продукции. Для приготовления вина используют ферменты — протеазы, расщепляющие белки, и пектолитические ферменты, гидролизующие пектин.

В производстве плодово-ягодных соков пектолитические ферментные препараты применяют для повышения выхода сока, его осветления и стабилизации.

При получении помадных конфет целесообразно применять фермент, гидролизующий сахарозу — инвертазу. Помада представляет собой гетерогенную систему, состоящую из твердой фазы — мелких кристаллов сахарозы и жидкой — насыщенного раствора сахарозы. При высыхании помады в ней уменьшается содержание жидкости и укрупняются кристаллы сахарозы. Помада становится твердой и неприятной на вкус. Роль инвертазы заключается в том, что под ее влиянием в помаде идет медленный гидролиз сахарозы с образованием фруктозы и глюкозы. Фруктоза — высокогигроскопичное вещество, она удерживает влагу в изделии и даже поглощает ее из воздуха, предупреждая этим высыхание и черствение помады.

Очень перспективным является применение фермента — глюкозоизомеразы в крахмало-паточной промышленности. Одним из продуктов, выпускаемых этой промышленностью, является глюкоза, получаемая гидролизом (кислотным или ферментативным) крахмала. Однако глюкоза не очень сладкая. При равной концентрации растворов она почти в два раза менее сладкая, чем сахароза. Глюкозоизомераза может превращать часть глюкозы в растворе во фруктозу — значительно более сладкий сахар, чем сахароза. В результате получается жидкий сироп, состоящий из глюкозы и фруктозы, по сладости не уступающий сахарному сиропу такой же концентрации.

Вопросы для повторения

1. Что называется скоростью химической реакции и как она зависит от концентрации реагирующих веществ?
 2. Как зависит скорость реакции от температуры?
 3. Что называется молекулярностью и порядком реакции? Всегда ли они совпадают?
 4. Что такое кинетическое уравнение реакции?
 5. Какие известны типы сложных реакций?
 6. От чего зависит и от чего не зависит константа скорости реакции?
 7. Что такое энергия активации? Как влияет на скорость химических реакций величина энергии активации?
 8. Чем объясняются кажущиеся отклонения от закона фотохимической эквивалентности?
 9. Каковы особенности протекания цепных реакций? Какие стадии различают в цепных реакциях?
 10. Что такое радиолиз?
 11. Что называется катализом и катализатором? Как классифицируются каталитические реакции?
 12. Что такое ингибиторы, антиоксиданты, синергисты?
 13. Из каких стадий состоит реакция при гомогенном катализе и чем объясняется увеличение скорости?
 14. В чем заключаются основные положения теории гетерогенного катализа?
- А. А. Баландина и какие вопросы она позволяет решать?
15. Что такое ферменты? В чем заключается специфичность их действия?

§ 1. Предмет электрохимии

Электрохимия является разделом физической химии, в котором изучаются закономерности взаимных превращений химической и электрической форм энергии. В химических реакциях, идущих под действием электрического тока — *электролизе* — электрическая энергия превращается в химическую. При работе гальванических элементов источником электрической энергии являются различные химические реакции. Все эти процессы идут в растворах или расплавах электролитов и связаны с изменением состояния ионов. Поэтому в электрохимии изучаются свойства растворов электролитов, ионные равновесия, электродные процессы.

Электрохимия имеет очень большое практическое значение. Так в основе получения хлора, щелочей, ряда цветных и редких металлов, процессов гальванотехники, работы химических источников тока лежат теоретические законы электрохимии. В науке и технике широко распространены электрохимические методы контроля и анализа: потенциометрия, кондуктометрия, полярография, кулонометрия и т. п.

§ 2. Свойства растворов электролитов

Электролитами называют вещества, растворы или расплавы которых обладают ионной проводимостью. В отличие от металлов — проводников первого рода — с электронной проводимостью электролиты относят к проводникам второго рода. Типичные проводники второго рода — это растворы солей, кислот и оснований, расплавленные соли.

Первое объяснение механизма электропроводности растворов дал Т. Гротгус* (1805 г.). По Гротгусу в электрическом поле молекулы разрываются на положительные и отрицательные частицы, которые притягиваются соответствующими электродами. Впоследствии Фарадей (1832 г.) назвал эти заряженные частицы ионами.

В отличие от теории Гротгуса теория электролитической диссоциации Аррениуса (1887 г.) предполагает, что расщепление (диссоциация) молекул солей, кислот и оснований на ионы происходит при их растворении. При этом в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциирован-

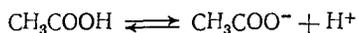
* Гротгус Теодор (1785—1822), прабальтийский физик и химик.

ными молекулами. Дополняя теорию электролитической диссоциации И. А. Каблуков* (1891 г.) доказал, что ионы в растворе могут вступать во взаимодействие с молекулами воды, образуя гидраты. Гидратация ионов препятствует обратному соединению ионов в молекулы.

Для характеристики состояния электролита в растворе пользуются такими величинами, как степень диссоциации α и константа диссоциации.

Степень диссоциации электролита равна отношению числа диссоциированных молекул к общему числу молекул в растворе. При разбавлении раствора она увеличивается и в пределе стремится к единице. *Константа диссоциации* равна отношению произведения концентрации ионов электролита к концентрации недиссоциированных его молекул.

Например, для равновесия



$$K = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Степень и константа диссоциации связаны уравнением:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (\text{V.1})$$

где c — общая концентрация электролита.

Теория электролитической диссоциации позволила дать научные объяснения многим явлениям и понятиям. Ионные реакции, действие буферных растворов, ступенчатая диссоциация, электропроводность растворов, принцип действия индикаторов, гидролиз солей, а также понятия «кислота», «основание» — все это можно рассматривать и обосновывать, исходя из теории Аррениуса. Однако при всей научной ценности этой теории она не свободна от недостатков. Экспериментальная проверка теории электролитической диссоциации показала, что она достаточно точно описывает свойства растворов разбавленных и слабых электролитов. При применении ее основных положений к растворам высоких концентраций и к растворам сильных электролитов выводы теории приходят в противоречие с экспериментальными данными.

Дальнейшие исследования привели к разработке теории растворов сильных электролитов, в основе которой лежат два следующих положения: 1) сильные электролиты в растворах любых концентраций находятся только в виде ионов; 2) ионы в растворе электростатически взаимодействуют друг с другом.

Первое положение подтверждается тем, что в твердом состоянии электролиты, как правило, имеют ионные кристаллические ре-

* Каблуков Иван Алексеевич (1857—1942), советский физико-химик, почетный член АН СССР.

шетки и при растворении таких веществ растворитель только отделяет друг от друга уже имеющиеся в кристалле ионы.

Электростатическое взаимодействие ионов (притяжение разноименных ионов и отталкивание одноименных) влияет на характер их распределения в растворах, особенно в концентрированных. При высокой концентрации раствора расстояние между ионами невелико и силы взаимодействия большие. Это приводит к тому, что в растворе начинает проявляться тенденция к упорядоченному распределению ионов и каждый ион стремится окружить себя ионами противоположного знака. Этому стремлению к определенному порядку противодействует хаотичное тепловое движение ионов.

Междуионное притяжение и отталкивание сказывается на всех свойствах раствора: осмотическом давлении, понижении температуры замерзания, электропроводности, способности ионов к химическим реакциям. Это объясняется тем, что благодаря электростатическому взаимодействию число ионов в растворе становится как бы меньше, чем это соответствует их концентрации при полной диссоциации молекул. Эта уменьшенная по сравнению с расчетной, концентрация ионов — эффективная концентрация — получила название *активности*. Активность и концентрация связаны друг с другом уравнением

$$a = \gamma m \quad (V.2)$$

где a — активность; m — моляльность раствора; γ — коэффициент активности.

Концентрация может быть выражена и другими способами, но для растворов электролитов большей частью ее выражают в моляльностях.

Для бесконечно разбавленных растворов $\gamma = 1$, при увеличении концентрации силы взаимодействия между ионами возрастают, а коэффициент активности уменьшается (табл. 7). Активность разных ионов электролита неодинакова, поэтому под активностью электролита подразумевают среднюю активность его ионов и аналогично пользуются понятием среднего коэффициента активности.

Таблица 7. Средние коэффициенты активности электролитов в водных растворах при 25 °С

Моляльность раствора m	Коэффициенты активности				
	HCl	NaOH	NaCl	H ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
0,001	0,965	—	0,965	0,830	0,887
0,01	0,905	0,905	0,903	0,544	0,714
0,1	0,796	0,764	0,778	0,265	0,452
0,5	0,757	0,688	0,681	0,156	0,270
1,0	—	0,678	0,657	0,132	0,204

Средняя активность электролита определяется соотношением:

$$a = \sqrt{a_+ a_-}$$

где a_+ — активность катиона; a_- — активность аниона.

Средний коэффициент активности находят по аналогичному уравнению:

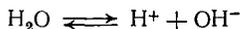
$$\gamma = \sqrt{\gamma_+ \gamma_-}$$

где γ_+ и γ_- — коэффициент активности катиона и аниона соответственно.

Коэффициент активности зависит не только от концентрации электролита, но и от природы ионов. У электролитов, содержащих двух- или многовалентные ионы, коэффициент активности с увеличением концентрации уменьшается в большей степени.

§ 3*. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель

Вода является одним из самых распространенных растворителей; в какой-то степени она сама диссоциирует на ионы



Константа диссоциации воды выражается следующим уравнением:

$$K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{V.3})$$

где a_{H^+} и a_{OH^-} — активность ионов водорода и гидроксида; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность недиссоциированных молекул.

Для чистой воды или для разбавленных растворов активности могут быть заменены концентрациями, тогда

$$K = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{V.4})$$

Степень диссоциации воды так мала ($1,7 \cdot 10^{-9}$ при 22°C), что концентрацию недиссоциированных молекул воды можно приравнять к общей концентрации воды и считать ее постоянной величиной. Тогда уравнение (V.4) можно представить в следующем виде:

$$c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-} = K c_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{в}}$$

где $K_{\text{в}}$ — ионное произведение воды, равное 10^{-14} при 22°C .

В чистой воде (в нейтральной среде) концентрация ионов водорода равна концентрации ионов гидроксида. Прибавление в воде кислоты увеличивает концентрацию ионов водорода и соответственно снижает концентрацию ионов гидроксида. Произведение же их концентраций (точнее активностей) сохраняет постоянное значение, равное ионному произведению воды. Аналогично изменяется концентрация ионов гидроксида и водорода при введении щелочи.

Строгая взаимосвязь между активностями ионов водорода и ионов гидроксида в водных растворах позволило применять для характеристики реакции среды только одну из величин, а именно активность водородных ионов. Практически же чаще пользуются не самой величиной a_{H^+} , а водородным показателем pH, который вычисляется по формуле

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \quad (\text{V.5})$$

В нейтральной среде $\text{pH} = 7$, в кислых средах — меньше семи, в щелочных — больше семи.

§ 4. Буферные растворы

Разбавленные растворы сильных кислот и оснований при их дальнейшем разбавлении или при добавлении к ним кислоты (щелочи) легко изменяют значение pH. Однако на практике часто возникает необходимость иметь раствор с постоянным и стабильным водородным показателем. Прибавление к этому раствору кислоты или щелочи, а также разбавление его, не должно резко изменять значение pH. Свойство растворов сохранять определенное значение водородного показателя называется *буферным действием*, а растворы, обладающие буферным действием, называются *буферными растворами*.

Буферные растворы обычно представляют собой смеси слабой кислоты или слабого основания с их солью. Например, буферным действием обладают следующие смеси:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ —ацетатный буферный раствор

$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ —бикарбонатный буферный раствор

$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ —аммиачный буферный раствор

В качестве примера рассмотрим процессы, происходящие в ацетатном буферном растворе. Константа диссоциации слабой уксусной кислоты равна

$$K = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (\text{V.6})$$

Ацетат натрия, являющийся сильным электролитом, в водном растворе диссоциирует полностью на ионы Na^+ и CH_3COO^- . При добавлении его в раствор концентрация ионов CH_3COO^- увеличивается, в результате чего равновесие диссоциации уксусной кислоты смещается в сторону образования ее молекул и концентрация ионов H^+ уменьшается. В уравнении константы диссоциаций без большой ошибки можно заменить концентрацию ионов CH_3COO^- на концентрацию соли, а концентрацию недиссоциированных молекул CH_3COOH на общую концентрацию кислоты:

$$K = \frac{c_{\text{соли}} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{кислоты}}}$$

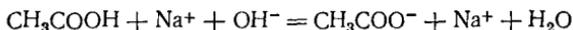
откуда

$$c_{\text{H}^+} = \frac{K c_{\text{кислоты}}}{c_{\text{соли}}} \quad (\text{V.7})$$

Константа электролитической диссоциации K при данных условиях постоянна, поэтому концентрация ионов водорода c_{H^+} , а, следовательно, и pH буферного раствора, зависит только от соотношения концентраций кислоты и ее соли и не зависит от абсолютного значения этих концентраций. При разбавлении такого буферного раствора в одинаковой степени уменьшаются концентрация кислоты и концентрация соли, а значение c_{H^+} остается постоянным. Если прибавить к буферному раствору сильную кислоту, то будет идти следующая реакция



В результате этой реакции сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты и концентрация ионов водорода в буферном растворе увеличивается очень незначительно. При добавлении сильного основания к буферному раствору гидроксид-ионы связываются с ионами водорода уксусной кислоты с образованием молекул воды:



В обоих случаях добавляемые к буферному раствору ионы H^+ и OH^- практически не влияют на концентрацию ионов водорода. Однако способность бу-

ферных растворов противодействовать резкому изменению рН при добавлении к ним сильной кислоты или щелочи является ограниченной. Существует, естественно, предел буферного действия.

Буферным действием обладают практически все физиологические жидкости и это имеет чрезвычайно большое биологическое значение. Для человека очень важна буферность крови. Водородный показатель крови колеблется в пределах 7,3—7,4. В процессах обмена веществ в кровь может попасть большое количество органических кислот, однако рН крови остается всегда постоянным. Изменение рН крови на несколько десятых приводит к серьезным нарушениям жизнедеятельности организма. Почвы и почвенные растворы также обладают определенной буферностью и это очень важно для развития растений и почвенных микроорганизмов. Буферность характерна и для клеточного сока растений.

Буферные растворы широко применяют в различных лабораторных исследованиях, особенно при изучении ферментов, активность действия которых сохраняется всегда в очень узком интервале значений рН.

§ 5. Электропроводность растворов электролитов

Электропроводность (электрическая проводимость) характеризует способность раствора электролита проводить электрический ток. Она является величиной, обратной электрическому сопротивлению. В свою очередь сопротивление R зависит от длины проводника l , площади поперечного сечения S и удельного сопротивления ρ :

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

Различают удельную и эквивалентную электропроводность растворов электролитов.

Удельной электропроводностью κ называется электропроводность раствора электролита, заключенного между электродами площадью 1 см^2 (10^{-4} м^2) каждый, расположенными на расстоянии 1 см (10^{-2} м) друг от друга. Удельная электропроводность измеряется в $\text{См}^* \cdot \text{см}^{-1}$ (сименс на сантиметр) или $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$. Для пересчета величины κ в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ нужно ее значение, выраженное в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$, умножить на 10^2 .

Увеличение концентрации электролита, а следовательно увеличение концентрации ионов, вызывает вначале рост удельной электропроводности. Когда концентрация станет достаточно большой, уменьшится степень диссоциации (в растворах слабых электролитов), или возрастет влияние взаимного притяжения ионов (в растворах сильных электролитов). Это приведет к уменьшению электропроводности (рис. 41).

Для характеристики растворов электролитов чаще используют эквивалентную электропроводность. *Эквивалентной электропроводностью* λ называется электропроводность раствора, содержащего один эквивалент вещества и заключенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 см (10^{-2} м). «Рабочая» площадь электродов определяется объемом раствора (рис. 42).

* $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$.

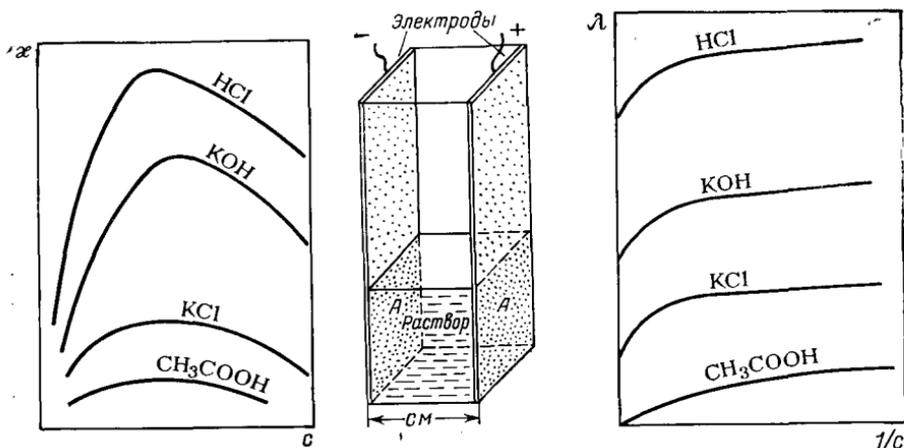


Рис. 41. Зависимость удельной электропроводности электролитов от концентрации.

Рис. 42. Схема, поясняющая понятие эквивалентной электропроводности:

А — «рабочая» площадь электродов.

Рис. 43. Зависимость эквивалентной электропроводности электролитов от разбавления.

Единицы измерения эквивалентной электропроводности $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эquiv}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{эquiv}^{-1}$. Для пересчета величины λ в $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{эquiv}^{-1}$ нужно ее значение, выраженное в $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{эquiv}^{-1}$, умножить на 10^4 .

Между эквивалентной и удельной электропроводностью существует следующая зависимость:

$$\lambda = \kappa / c \quad (\text{V.8})$$

c — концентрация, выраженная в экв/см³ или экв/м³.

Эквивалентная электропроводность с разбавлением раствора (уменьшением концентрации) увеличивается, достигая при бесконечно большом разбавлении максимального и постоянного значения (рис. 43). Эта величина является определенной для каждого электролита и называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении, и обозначается λ_0 (или λ_∞).

В бесконечно разбавленном растворе диссоциация полная ($\alpha=1$) и взаимодействие между ионами отсутствует. Каждый из ионов движется независимо от других и эквивалентная электропроводность в таком случае может быть представлена как сумма электропроводности ионов. Та часть эквивалентной электропроводности, которая приходится на один из видов ионов, называется *подвижностью иона*. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении раствора равна сумме подвижностей ионов:

$$\lambda_0 = l_a + l_k \quad (\text{V.9})$$

где l_a и l_k — подвижность аниона и катиона.

Таблица 8. Подвижность ионов (См·см²/эquiv) в водных растворах при 18 °С

Катионы	Подвижность	Анионы	Подвижность
H ⁺	315,0	ОН ⁻	171,0
Na ⁺	42,8	Сl ⁻	66,0
K ⁺	63,9	Br ⁻	68,0
NH ₄ ⁺	63,9	I ⁻	66,5
1/2 Mg ²⁺	45,0	NO ₃ ⁻	62,3
1/2 Ca ²⁺	50,7	CH ₃ COO ⁻	35,0
1/2 Ba ²⁺	54,6	1/2 SO ₄ ²⁻	68,4
1/2 Cu ²⁺	45,3	1/2 CO ₃ ²⁻	60,5
1/3 Al ³⁺	63,0 (25 °С)		

Это равенство называется *законом независимого движения ионов* или *законом Кольрауша**. Подвижности ионов выражаются в тех же единицах, что и эквивалентная электропроводность.

По закону Кольрауша, пользуясь данными табл. 8, можно вычислить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении. Например

$$\lambda_{0, \text{CH}_3\text{COONH}_4} = l_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + l_{\text{NH}_4^+}$$

$$\lambda_{0, \text{CH}_3\text{COONH}_4} = 35,0 + 63,9 = 98,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{эquiv}$$

Подвижности ионов пропорциональны скорости их движения в электрическом поле и поэтому зависят от размеров и степени гидратации ионов. Чем больше радиус иона и чем выше степень его гидратации, тем меньше подвижность. Для многовалентных ионов подвижность относят к единице валентности.

Обращает на себя внимание высокая подвижность иона водорода и гидроксид-иона по сравнению с подвижностями всех других ионов. Это объясняется тем, что механизм перемещения этих ионов в воде отличается от механизма движения других ионов.

Если в растворе присутствуют ионы гидроксония H₃O⁺, то при наложении электрического поля положительный заряд переходит

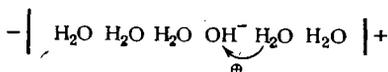


Рис. 44. Схема механизма электропроводности ионов H⁺ и OH⁻.

* Кольрауш Фридрих (1840—1910), немецкий физик, член Берлинской Академии наук.

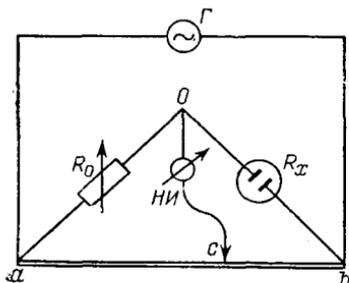


Рис. 45. Схема установки для измерения электропроводности растворов:

ав — реохорд; R_0 — известное сопротивление; R_x — неизвестное сопротивление (электролит), НИ — нуль-инструмент, Г — источник переменного тока (генератор тока звуковой частоты), *с* — подвижной контакт.

от иона гидроксония вместе с ионом водорода к ближайшей молекуле воды, которая становится ионом (рис. 44). Таким образом ионы гидроксония в действительности не передвигаются в растворе. В щелочных водных растворах протон передается от молекулы воды гидроксид иону. Отрыв протона от молекулы воды более труден, чем отрыв протона от иона гидроксония. Поэтому и подвижность иона водорода больше, чем подвижность иона гидроксида.

Измерение электропроводности

Электропроводность растворов измеряют с помощью специальных приборов — кондуктометров. В принципе, все кондуктометры построены по известной схеме моста Уитстона для измерения электрического сопротивления, но с некоторыми изменениями, необходимыми для определения сопротивления (электропроводности) растворов электролитов. На рис. 45 показана схема кондуктометра, наиболее часто применяемая в лабораторной практике. В отличие от измерений электрического сопротивления электропроводность растворов измеряют с помощью высокочастотного переменного тока. Исследуемый раствор электролита наливают в стакан, куда помещают платиновые электроды. Перемещая подвижный контакт реохорда, находят такое его положение, при котором в цепи *ос* не будет тока. Отсутствие тока в цепи *ос* определяют, включая на место нуль-инструмента радио-наушники и фиксируя точку минимального звучания. В качестве нуль-инструмента можно использовать также электронный осциллограф.

При отсутствии тока в цепи *ос* будет справедливо соотношение:

$$\frac{R_0}{R_x} = \frac{ac}{bc}; \quad \frac{1}{R_x} = \frac{ac}{R_0 bc}$$

Величина $1/R_x$ — наблюдаемая при данных электродах электропроводность. На практике электроды, применяемые при кондуктометрических измерениях, никогда не имеют тех размеров, которые необходимы для непосредственного определения удельной электропроводности. Однако между наблюдаемой электропроводностью и удельной электропроводностью существует простая зависимость

$$\kappa = K/R_x \quad (V.10)$$

где K — постоянная электродов, зависящая от площади электродов и расстояния между ними.

Постоянную K определяют по раствору с уже известной удельной электропроводностью. Обычно это растворы хлорида калия определенной концентрации.

В последние годы находят применение выпускаемые промышленностью кондуктометры, в которых в одном блоке комбинируется реохордный мост, нуль-инструмент и источник высокочастотного напряжения.

Задачи

1. Удельная электропроводность 4%-ного раствора серной кислоты составляет 16,75 См/м. Плотность раствора равна 1025,5 кг/м³. Определите эквивалентную электропроводность.

Решение. В 100 кг раствора содержится 4 кг H₂SO₄ и 96 кг H₂O. Вычислим объем 100 кг 4%-ного раствора:

$$V = m/\rho = \frac{100}{1,0255 \cdot 10^3} = 97,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

Эквивалентная масса серной кислоты равна 49 кг/экв. Тогда концентрация раствора

$$c = \frac{4}{49 \cdot 97,5 \cdot 10^{-3}} = 0,837 \text{ экв/м}^3 = 837 \text{ экв/м}^3$$

Согласно уравнению (V.8) эквивалентная электропроводность равна

$$\lambda = \kappa/c$$

$$\lambda = 16,75/837 = 0,02 \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{экв} = 200 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв}$$

2. Вычислите эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении раствора LiBr, если известны значения этой величины для KBr, K₂SO₄, Li₂SO₄, соответственно равные при 298 К 151,6; 153,5; 118,6 См·см²/экв.

Решение. По уравнению (V.9)

$$l_{\text{K}} + l_{\text{a}} = \lambda_0$$

Тогда

$$l_{\text{K}^+} + l_{\text{Br}^-} = 151,6$$

$$l_{\text{K}^+} + 1/2 l_{\text{SO}_4^{2-}} = 153,5$$

$$l_{\text{Li}^+} + 1/2 l_{\text{SO}_4^{2-}} = 118,6$$

Складывая первое и третье уравнения и вычитая из них второе, получим

$$l_{\text{Li}^+} + l_{\text{Br}^-} = 116,7, \text{ т. е. } \lambda_{0\text{LiBr}} = 116,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{экв}$$

§ 6. Применение кондуктометрии

Большое практическое значение имеет кондуктометрическое титрование — метод определения точки эквивалентности по изменению электропроводности. Этот метод является особенно удобным при титровании окрашенных или мутных растворов, в которых трудно заметить изменение окраски индикатора.

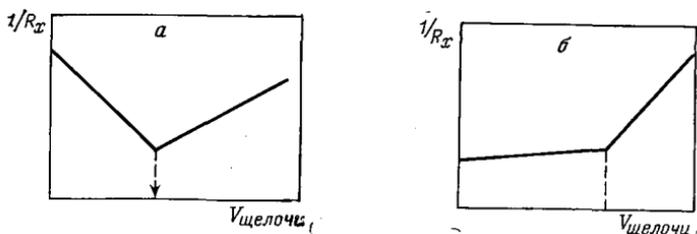
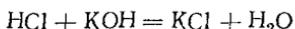


Рис. 46. Кривые кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием (а) и слабой кислоты сильным основанием (б).

Если, например, титровать сильную кислоту HCl сильным основанием KOH , то идет следующая реакция:



При постепенном прибавлении раствора KOH к кислоте ионы H^+ заменяются менее подвижными ионами K^+ и электропроводность раствора уменьшается (рис. 46а). После достижения конечной точки титрования при дальнейшем введении щелочи в растворе появляются ионы K^+ и OH^- и электропроводность резко возрастает, так как ионы OH^- также имеют большую подвижность. На практике раствор щелочи вводят большими порциями, по несколько миллилитров и после перемешивания раствора измеряют его электропроводность. По результатам анализа строят график. Абсцисса точки пересечения двух прямых соответствует объему щелочи, пошедшей на титрование взятого количества кислоты.

При титровании слабой кислоты, например уксусной, сильным основанием кривая кондуктометрического титрования имеет другой вид (рис. 46б). Уксусная кислота в растворе, в основном, находится в виде молекул. При титровании ее щелочью она постепенно превращается в соответствующую соль, которая является сильным электролитом, поэтому электропроводность раствора растет. Дальнейшее прибавление щелочи после нейтрализации кислоты ведет к еще большему росту электропроводности раствора.

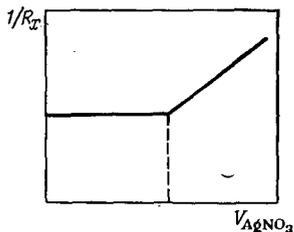
Кондуктометрическое титрование применяют для определения содержания солей. Например, можно определить содержание хлорида натрия, титруя его раствором нитрата серебра:



Хлорид серебра выпадает в осадок, а так как подвижности ионов Cl^- и ионов NO_3^- очень близки, то замена одного иона другим мало влияет на электропроводность. Когда все ионы Cl^- будут удалены из раствора, прибавление раствора AgNO_3 повысит общее содержание ионов в растворе, а следовательно, увеличится и электропроводность (рис. 47).

Методы анализа, основанные на измерении электропроводности, широко применяются в теххимическом контроле пищевых производств, в том числе в сахарном производстве. Растворы са-

Рис. 47. Кривая кондуктометрического титрования хлорида натрия раствором нитрата серебра.



харозы не проводят электрический ток и их электропроводность зависит от содержания в растворе других веществ, в частности, солей. Это послужило основанием для кондуктометрического определения золы в диффузионных соках, уваренных сиропах, сахарном песке и патоке.

При уваривании сахарного сиропа в вакуум-аппарате до содержания в нем 80—82% сухих веществ, электропроводность сиропа уменьшается в 3—4 раза, так как вырастает его вязкость, а с увеличением вязкости уменьшается подвижность ионов. Такое резкое изменение электропроводности позволяет применить кондуктометрический метод для автоматического контроля уваривания сахарных растворов в сахарной и кондитерской промышленности.

На измерении электропроводности растворов основан кондуктометрический метод определения влажности зерна. Определенное количество зерна помещают между двумя электродами и измеряют его электропроводность. Влажное зерно обладает высокой электропроводностью, чем меньше влаги в зерне, тем ниже и электропроводность. Для каждого вида зерна заранее определяют зависимость между содержанием влаги и электропроводностью. Метод очень удобен, отличается быстротой, но точность его не очень высока.

§ 7. Электродные процессы. Возникновение потенциала на границе металл—раствор

В гетерогенных системах, состоящих из нескольких фаз, содержащих заряженные частицы, на границе раздела этих фаз неизбежно возникает разность потенциалов. Так, на границе соприкосновения двух разнородных металлов, возникает контактная разность потенциалов, впервые установленная Вольта* (1800). Она появляется за счет перехода электронов из одного металла в другой, в результате чего металлы приобретают разноименные заряды. Знак заряда металлов определяется работой выхода электронов, т. е. количеством энергии, которое необходимо для выделения электрона из металла. Из двух соприкасающихся металлов положительно заряжается тот, работа выхода электрона у которого меньше. Например, работа выхода электрона для меди и железа соответственно равна $7,12 \cdot 10^{-19}$ и $7,90 \cdot 10^{-19}$ Дж. Так как работа выхода электрона у меди меньше, чем у железа, то при соприкосновении этих металлов электроны переходят от меди

* Вольта Алессандро (1745—1827), итальянский физик и физиолог.

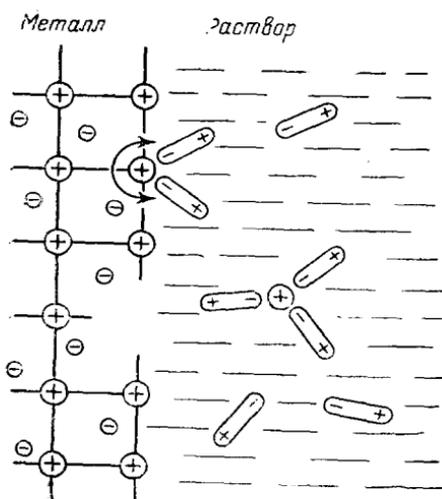


Рис. 48. Схема возникновения электродного потенциала на границе металл — раствор.

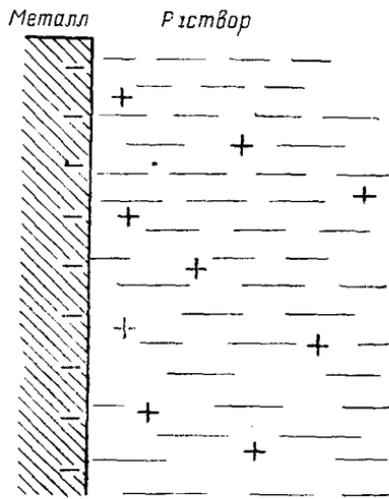


Рис. 49. Схема строения двойного электрического слоя.

к железу, вследствие чего медь заряжается положительно, а железо — отрицательно.

Разность потенциалов возникает и при контакте двух растворов электролитов, если они отличаются концентрацией или природой растворенного вещества. Вследствие различия в подвижности и скорости диффузии ионов появляется диффузионная разность потенциалов или диффузионный потенциал. Например, при контакте двух растворов хлористоводородной кислоты разной концентрации положительно заряжается более разбавленный раствор, так как ионы H^+ более подвижны, чем ионы Cl^- и с большей скоростью переходят из концентрированного раствора в разбавленный.

Если при контакте двух металлов и при контакте двух растворов возникает разность потенциалов, то и на границе металл—раствор также должна появиться разность потенциалов.

Кристаллическая решетка металлов образована катионами, между которыми движутся электроны. При погружении металла в водный раствор его соли катионы кристаллической решетки притягиваются полярными молекулами воды и переходят в раствор, заряжая его положительно (рис. 48). Металл, в котором появился избыток электронов, заряжается отрицательно. Между металлом и раствором устанавливается разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом*. Отрицательный заряд металла препятствует дальнейшему переходу катионов в раствор и в системе устанавливается динамическое равновесие, при котором число ионов, ушедших из металла в раствор, равно числу ионов,

перешедших из раствора в металл. Катионы металла, находящиеся в растворе, под действием сил электростатического притяжения концентрируются около поверхности металла, образуя двойной электрический слой. Электростатическому притяжению противодействуют силы взаимного отталкивания катионов и их тепловое движение. Поэтому двойной электрический слой имеет диффузное строение, концентрация катионов в нем убывает по мере удаления от поверхности металла (рис. 49).

Отдавать свои катионы в раствор и заряжаться отрицательно способны только химически активные металлы, например цинк, алюминий, железо. У металлов малоактивных, таких как медь, ртуть, серебро, ионы могут переходить в раствор в незначительных количествах. Поэтому при контакте этих металлов с растворами их солей преимущественно идет осаждение катионов из раствора на металл. В результате металл заряжается положительно, а раствор, в котором остались анионы, отрицательно.

§ 8. Электродные потенциалы

Электродный равновесный потенциал металла зависит от активности его ионов в растворе и температуры. Эта зависимость может быть выражена следующим уравнением (*уравнение Нёрнста*):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (\text{V. 11})$$

где E — электродный потенциал, В; E° — нормальный (стандартный) потенциал электрода; R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T — температура, К; n — заряд иона; F — постоянная Фарадея, $9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль; a — активность ионов в растворе.

Нормальным (стандартным) потенциалом данного электрода называется его электродный потенциал при активности ионов, равной единице.

Для достаточно разбавленных растворов активность ионов в уравнении (V.6) можно заменить концентрацией (моль/л)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln c \quad (\text{V. 12})$$

Для температуры 298 К (25 °С) уравнение Нернста при переходе от натурального логарифма к десятичному принимает более простой вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg c \quad (\text{V. 13})$$

Значение электродного потенциала непосредственно определить нельзя, поэтому для практических целей применяют условную величину, характеризующую потенциал электрода относительно потенциала другого, взятого за стандарт. В настоящее время

мя в качестве такого стандартного электрода взят нормальный водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю.

Водородный электрод состоит из платиновой пластинки, которую электролитически покрывают тончайшим порошком платины (платиновой чернью). Эту пластинку опускают в раствор с активностью ионов водорода $a_{H^+} = 1$ (обычно 2 н. раствор серной кислоты) и омывают током чистого водорода при нормальном давлении (101325 Па).

Относительно потенциала нормального водородного электрода принятого за нуль, все нормальные потенциалы металлов будут или положительнее, или отрицательнее его. Если расположить металлы в порядке возрастания значений их нормальных потенциалов, то получится, так называемый, ряд напряжений металлов:

Металл	K	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Cd
Нормальный потенциал, В	-2,92	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,40
Металл	Co	Ni	Pb	H ₂	Cu	Ag	Au
Нормальный потенциал, В	-0,28	-0,25	-0,13	0,0	+0,34	+0,80	+1,50

Зная нормальный электродный потенциал металла, можно рассчитать по уравнению Нернста его электродный потенциал при любой концентрации ионов в растворе.

Задача

При 298 К и активности ионов $a = 0,005$ потенциал электрода Cu/Cu^{2+} равен +0,2712 В. Вычислите стандартный потенциал меди.

Решение.

Согласно уравнению (V.11)

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a$$

или по уравнению (V.13)

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg a$$

Откуда находим

$$E^\circ = E - \frac{0,059}{n} \lg a$$

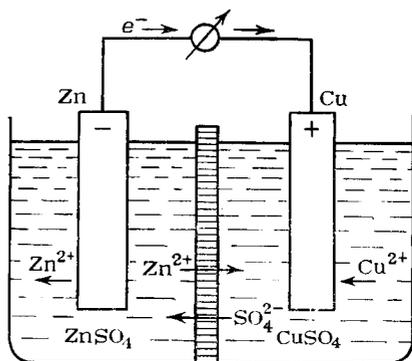
$$E^\circ_{Cu} = 0,2712 - \frac{0,059}{2} \lg 0,005$$

$$E^\circ_{Cu} = 0,34 \text{ В}$$

§ 9. Химические гальванические элементы

Гальванический элемент — это устройство, состоящее из двух электродов, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую. Примером гальванического элемента может слу-

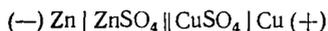
Рис. 50. Схема медно-цинкового гальванического элемента.



жить элемент Якоби — Даниэля. Он состоит из медной и цинковой пластинок, погруженных соответственно в растворы CuSO_4 и ZnSO_4 (рис. 50). Растворы отделены друг от друга пористой перегородкой, вместо нее можно применить «соляной мостик» — стеклянную изогнутую трубку, заполненную насыщенным раствором KCl или NH_4NO_3 .

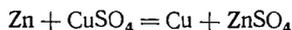
Цинк в большей степени способен выделять катионы в раствор, чем медь. Поэтому он заряжается отрицательно, а медь положительно. Если пластинки соединить проволокой, то по ней электроны с цинковой пластинки перейдут на медную. Это нарушит равновесие в двойных электрических слоях и возникнет самопроизвольный процесс, при котором цинковая пластинка растворяется, освободившиеся электроны по проволоке переходят на медную пластинку и восстанавливают катионы меди. Остающиеся свободными сульфат-ионы медного электрода и появившиеся в избытке ионы цинка в цинковом электроде через пористую перегородку перемещаются навстречу друг другу.

Элемент Якоби — Даниэля можно записать в виде схемы:

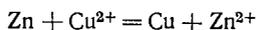


Слева обычно пишется электрод с отрицательным потенциалом, справа — с положительным. Одной вертикальной чертой отделяют металлы от растворов, растворы разделяют двумя чертами.

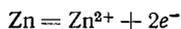
В этом элементе электрическая энергия получается в результате химической реакции:



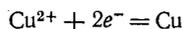
или



которая складывается из окислительного процесса на цинковой пластинке



и восстановительного процесса на медной пластинке:



Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности его электродных потенциалов:

$$E = E_2 - E_1 \quad (\text{V.14})$$

где E_1 и E_2 — потенциал более отрицательного и более положительного электрода соответственно.

Для гальванического элемента Якоби — Даниэля электродвижущая сила равна

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}$$

Исходя из уравнения Нернста (V.6), запишем:

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Вычитая второе уравнение из первого, получим

$$E = E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}; \quad n = 2$$

Для любого другого элемента, в основе работы которого лежит химическая реакция, электродвижущая сила может быть вычислена по уравнению

$$E = E_2^\circ - E_1^\circ + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{n_2} \ln a_2 - \frac{1}{n_1} \ln a_1 \right) \quad (\text{V.15})$$

или для 298 К

$$E = E_2^\circ - E_1^\circ + 0,059 \left(\frac{1}{n_2} \lg a_2 - \frac{1}{n_1} \lg a_1 \right) \quad (\text{V.16})$$

где E_2° и E_1° — нормальные потенциалы; n_2 и n_1 — заряды ионов; a_2 и a_1 — активности ионов в растворах.

Задача

Вычислите э. д. с. элемента при температуре 298 К



Моляльность растворов ZnSO_4 и CuSO_4 равна 0,1 и 0,001 соответственно. Средние коэффициенты активности электролитов $\gamma_1 = 0,16$ и $\gamma_2 = 0,74$.

Решение. Согласно уравнению (V.15)

$$E = E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

или по уравнению (V.16)

$$E = E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

Определяем активности ионов в растворе по формуле (V.2)

$$a = \gamma m$$

Активность иона меди в растворе CuSO_4 :

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,001 \cdot 0,74 = 7,4 \cdot 10^{-4}$$

Активность иона цинка в растворе ZnSO_4 :

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1 \cdot 0,16 = 1,6 \cdot 10^{-2}$$

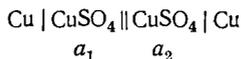
Находим стандартные потенциалы: $E_{\text{Cu}}^{\circ} = +0,34$ В; $E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0,76$ В.

Вычисляем э. д. с. элемента

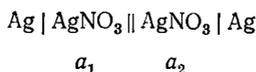
$$E = 0,34 + 0,76 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{7,4 \cdot 10^{-4}}{1,6 \cdot 10^{-2}} = 1,06 \text{ В}$$

§ 10. Концентрационные элементы

Гальванический элемент, в котором источником энергии является не химическая реакция, а работа выравнивания концентраций (активностей) ионов, называется *концентрационным*. Он состоит из двух одинаковых электродов, погруженных в растворы с различной концентрацией (активностью) ионов, например:



или



де $a_1 < a_2$.

Электрод, находящийся в более разбавленном растворе, растворяется и его ионы переходят в раствор. Сам электрод при этом заряжается отрицательно. На электроде, погруженном в более концентрированный раствор, осаждаются ионы металла из раствора и он заряжается положительно. Таким образом на обоих электродах идут процессы, приводящие к выравниванию концентрации ионов в растворах. Потенциалы электродов равны (V.11):

$$E_1 = E_1^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_1$$

и

$$\text{где } E_2^{\circ} = E_1^{\circ} \quad E_2 = E_2^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_2$$

Вычитая первое уравнение из второго, получим уравнение для электродвижущей силы концентрационного элемента

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{V.17})$$

или

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{V.18})$$

Концентрационный элемент будет работать до тех пор, пока активности ионов в растворах не сравняются. При $a_1 = a_2$, $E = 0$.

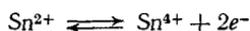
§ 11. Окислительно-восстановительные электроды

Окислительно-восстановительные процессы протекают как в химических элементах, так и в концентрационных. Название же окислительно-восстановительные электроды применяются только в тех случаях, когда металл электрода не участвует в окислительно-восстановительном процессе, при работе элемента не изменяется, а является только переносчиком электронов.

Примером окислительно-восстановительного электрода может служить платина, опущенная в раствор, содержащий FeCl_2 и FeCl_3 . При сочетании этого электрода с каким-либо другим, может идти или окисление Fe^{2+} , если другой электрод в элементе будет положительным по отношению к окислительно-восстановительному, или восстановление Fe^{3+} , если другой электрод будет отрицательным. Электродный процесс может быть представлен следующей схемой:



Если платина (или другой инертный металл) погружена в водный раствор смеси SnCl_2 и SnCl_4 , то будет протекать следующий электродный процесс:



В общем случае можно записать



где Ox — окисленная форма вещества (Fe^{3+} или Sn^{4+}); Red — восстановленная форма вещества (Fe^{2+} или Sn^{2+}); n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода (редокс-электрода*) зависит от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм данного вещества и определяется уравнением

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (\text{V. 19})$$

где a_{Ox} — активность окисленной формы; a_{Red} — активность восстановленной формы; E° — нормальный (стандартный) окислительно-восстановительный потенциал.

Значение E° определяется по отношению к стандартному водородному электроду и равно потенциалу окислительно-восстановительного электрода при активностях окисленной и восстановленной форм, равных единице.

* Название редокс-электрод произошло от начальных слогов слов reduction — восстановление и oxidation — окисление.

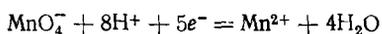
Т а б л и ц а 9. Стандартные (нормальные) окислительно-восстановительные потенциалы при 298 К

Электрод	Электродный процесс	E° , В
Cr^{2+} , Cr^{3+}	$\text{Cr}^{3+} + e^{-} = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
Sn^{2+} , Sn^{4+}	$\text{Sn}^{4+} + 2e^{-} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
Fe^{2+} , Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + e^{-} = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
Pb^{2+} , PbO_2 , H^{+}	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,45
Mn^{2+} , MnO_4^{-} , H^{+}	$\text{MnO}_4^{-} + 8\text{H}^{+} + 5e^{-} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51

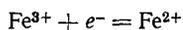
В табл. 9 даны стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных электродов.

Чем больше нормальный окислительно-восстановительный потенциал, тем больше активность окислителя в этой системе и тем в большей степени выражены ее окислительные свойства.

Так, например, для системы

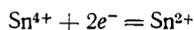


нормальный потенциал равен 1,51 В, а для системы



нормальный потенциал равен 0,77 В.

Следовательно, окислительные свойства первой системы будут больше, чем у второй и перманганат калия в кислой среде будет окислять двухвалентное железо. В свою очередь трехвалентное железо будет окислять двухвалентное олово, так как нормальный потенциал



равен всего 0,15 В.

Таким образом, зная нормальные окислительно-восстановительные потенциалы различных систем, можно предвидеть направление окислительно-восстановительной реакции.

Кроме концентрации окисленной и восстановленной форм, на окислительно-восстановительный потенциал систем, содержащих такие ионы, как MnO_4^{-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, влияет активность ионов водорода и чем она выше, тем больше окислительно-восстановительный потенциал.

§ 12. Измерение электродвижущей силы

Для точного определения электродвижущей силы гальванического элемента нельзя пользоваться обычным вольтметром. При включении в цепь вольтметра, он, во-первых, сам будет потреб-

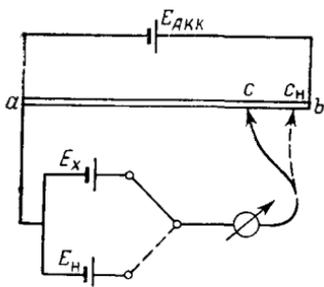


Рис. 51. Схема установки для измерения э. д. с. компенсационным методом.

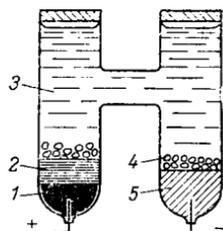


Рис. 52. Нормальный элемент Вестона:

1 — ртуть; 2 — сульфат ртути(II) 3 — насыщенный раствор сульфата кадмия; 4 — кристаллы сульфата кадмия; 5 — амальгама кадмия.

лять ток и, во-вторых, в результате направленного движения ионов в растворах электролитов в какой-то степени изменится их концентрация около электродов. Все это приведет к тому, что разность потенциалов между электродами уменьшится и электродвижущая сила замкнутого элемента будет меньше, чем разомкнутого. Поэтому электродвижущую силу гальванических элементов измеряют компенсационным методом.

Схема установки для измерения электродвижущей силы компенсационным методом дана на рис. 51. Источник постоянного тока, обычно аккумулятор, подключают к концам реохорда ab . Измеряемый элемент подключают к реохорду в точке a и к подвижному контакту c . Аккумулятор и измеряемый элемент включают так, что их токи идут навстречу друг другу, т. е. их электродвижущие силы $E_{акк}$ и E_x компенсируются. Перемещая подвижной контакт c реохорда ab находят положение, когда гальванометр покажет отсутствие тока. Это означает, что падение потенциала на участке ac точно равно электродвижущей силе измеряемого элемента. Тогда можно записать следующее отношение:

$$E_x/E_{акк} = ac/ab$$

Электродвижущая сила аккумулятора — величина постоянная, но точное ее значение неизвестно. Поэтому для компенсационных измерений обязательно требуется эталон — гальванический элемент, электродвижущая сила которого постоянна и известна. Таким элементом является нормальный элемент Вестона. Его включают в компенсационную установку вместо измеряемого элемента (или параллельно ему) и определяют $ac_н$ — отрезок на реохорде, когда электродвижущая сила нормального элемента $E_н$ будет компенсирована.

Тогда

$$E_н/E_{акк} = ac_н/ab$$

Разделив эти отношения и сократив ab и $E_{\text{акт}}$ получим:

$$E_{\text{н}}/E_x = ac_{\text{н}}/ac$$

откуда

$$E_x = E_{\text{н}}ac/ac_{\text{н}}$$

Длины отрезков ac и $ac_{\text{н}}$ отсчитываются по реохорду.

Отрицательным электродом нормального элемента Вестона служит насыщенный раствор кадмия в ртути (амальгама кадмия). Положительный электрод состоит из ртути, покрытой слоем Hg_2SO_4 (рис. 52). Электролитом служит насыщенный раствор сульфата кадмия с кристаллами твердой соли. Все растворы в этом элементе насыщенные и поэтому его электродвижущая сила постоянна и не изменяется при кратковременных включениях. Обычно ее вычисляют (в В) по формуле

$$E_{\text{н}} = 1,0183 - 4 \cdot 10^{-5} (t - 20)$$

§ 13. Определение потенциалов электродов

Для определения потенциала какого-либо электрода обычно составляют элемент из этого электрода и электрода с известным потенциалом — электрода сравнения. Измерив электродвижущую силу такого элемента компенсационным методом (см. § 12) и зная потенциал электрода сравнения, легко вычислить потенциал интересующего нас электрода. В качестве электродов сравнения используют стандартные электроды: водородный, каломельный, хлорсеребряный.

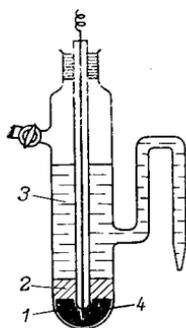
Как известно, потенциал стандартного водородного электрода принят за нуль. Электродвижущая сила элемента, составленного из исследуемого электрода с потенциалом E_x и стандартного водородного электрода равна

$$E = E_x - E_{\text{H}_2}^{\circ}$$

Так как $E_{\text{H}_2}^{\circ} = 0$, то $E = E_x$ т. е. потенциал электрода равен электродвижущей силе составленного элемента. Однако при всей простоте вычисления электродных потенциалов таким способом стандартный водородный электрод редко применяют в качестве электрода сравнения. Для его изготовления необходимы специальные условия — химический чистый водород, точное парциальное давление, постоянная скорость подачи водорода на поверхность платины. Все это делает водородный электрод громоздким и неудобным для электрохимических измерений. Поэтому чаще применяют более простые электроды сравнения. Одним из них является каломельный электрод, обладающий устойчивым потенциалом. Разработано много различных конструкций каломельных электродов, одна из них показана на рис. 53. На дне сосуда находится ртуть, на поверхность которой нанесена паста, полученная растиранием малорастворимой каломели Hg_2Cl_2 с несколькими капля-

Рис. 53. Каломельный электрод:

1 — ртуть; 2 — хлорид ртути(II); 3 — раствор хлорида калия; 4 — платина.



ми чистой ртути. Сверху наливают раствор хлорида калия (обычно насыщенный), которым заполняют и соединительную трубку.

Электрохимическая схема каломельного электрода следующая:



Отсутствие черты между Hg_2Cl_2 и KCl означает, что эти вещества не имеют поверхности раздела.

На электроде протекает реакция



т. е. этот электрод, в отличие от рассмотренных ранее, работает на основе обмена анионами между малорастворимой солью металла Hg_2Cl_2 и раствором, содержащим хорошо растворимый электролит с теми же анионами (KCl). Такие электроды называются электродами обратимыми относительно аниона. Потенциал каломельного электрода определяется соотношением

$$E_{\text{к}} = E_{\text{к}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

где a_{Cl^-} — активность хлорид-ионов в растворе хлорида калия.

Потенциал этого электрода при насыщенном растворе KCl относительно нормального водородного электрода можно вычислить по формуле

$$E_{\text{к}} = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4} (t - 25)$$

Для определения потенциала исследуемого электрода собирают элемент из каломельного электрода и электрода с неизвестным потенциалом. Электродвижущую силу этого элемента E определяют компенсационным методом и из уравнения

$$E = E_x - E_{\text{к}}$$

находят искомое значение E_x .

В связи с опасностью работы со ртутью и ее соединениями, каломельный электрод заменяют аналогичным хлорсеребряным электродом. Этот электрод представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем малорастворимого хлорида серебра и погруженную в насыщенный раствор хлорида калия. Электрохимическая схема этого электрода



На электроде протекает реакция



т. е. этот электрод также обратим относительно аниона.

Потенциал хлорсеребряного электрода с насыщенным раствором хлорида калия равен 0,201В. Важным достоинством этого электрода является возможность сделать его очень маленьким, что позволяет применять его для работы с малыми объемами растворов.

§ 14. Потенциометрическое определение рН

В основе технологий очень многих пищевых продуктов лежат биохимические ферментативные процессы. Каждый фермент проявляет свою активность при строго определенной концентрации ионов водорода, т. е. при определенном значении рН среды. При отклонении рН от оптимального значения для данного фермента активность его резко снижается и тот биохимический процесс, в котором он участвует, замедляется или совсем прекращается. Поэтому контроль рН при различных ферментативных процессах является обязательным.

На практике наибольшее распространение получил потенциометрический метод определения рН растворов. Этот метод основан на том, что потенциал некоторых электродов зависит от активности ионов водорода и эту зависимость легко установить. Такие электроды, потенциал которых зависит от активности какого-либо иона, получили название *индикаторных электродов*. Для определения рН среды таким индикаторным электродом может быть водородный электрод, для этой же цели широко применяется стеклянный электрод. Вторым электродом служит обычно какой-либо стандартный электрод, например каломельный или хлорсеребряный, потенциал которого известен.

Если для определения рН взяты водородный и каломельный электроды, то электродвижущая сила такого элемента, определяемая методом компенсации, равна

$$E = E_{\text{к}} - E_{\text{H}_2}$$

или

$$E = E_{\text{к}} - 0,059 \lg a_{\text{H}^+}$$

отсюда

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = \frac{E - E_{\text{к}}}{0,059}$$

Применять водородный электрод в качестве рН-индикаторного электрода довольно сложно. Требуется большая чистота водорода, в нем не должно быть даже следов кислорода. В растворе не должно быть веществ, обладающих большой адсорбционной способностью и отравляющих поверхность платины. К ним относятся соединения серы и мышьяка, белки, сильные окислители и

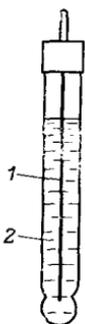


Рис. 54. Стекланный электрод:
1 — Ag | AgCl; 2 — 0,1 н. HCl.

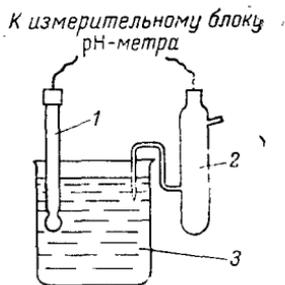
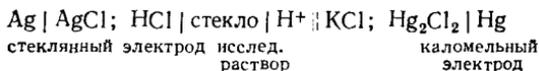


Рис. 55. Установка для определения рН:
1 — стекланный электрод; 2 — каломельный электрод; 3 — сосуд с исследуемым раствором.

восстановители. Все это ограничивает применение водородного электрода для потенциометрического определения рН.

Стекланный электрод представляет собой стеклянную трубку, на конце которой имеется шарик диаметром около 1 см с очень тонкими стенками (рис. 54). Внутри трубки наливают 0,1 н. раствор хлористоводородной кислоты и погружают в нее серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра — хлорсеребряный электрод.

Для измерения рН шарик стеклянного электрода погружают в исследуемый раствор. Если в качестве электрода сравнения используют каломельный электрод, то получают следующую электрохимическую цепь (рис. 55).



Измерив экспериментально электродвижущую силу этой цепи и зная потенциал каломельного электрода, можно определить и потенциал стекланный электрода.

Потенциал стекланный электрода связан с активностью ионов водорода в исследуемом растворе следующим уравнением:

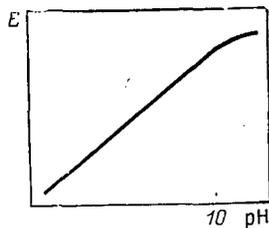
$$E_x = k + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} \quad (\text{V.20})$$

где k — постоянная, которая зависит от сорта стекла и потенциала хлорсеребряного электрода.

Электропроводность стенки стеклянного шарика электрода очень мала, а сопротивление очень велико. Поэтому для измерения электродвижущей силы такой цепи применяют специальные электронные приборы — рН-метры.

Перед работой стекланный электрод необходимо прокалибровать, т. е. построить графическую зависимость его потенциала от рН. Это требуется потому, что постоянная k , входящая в уравнение (V.20), неизвестна и непосредственно найти рН из этого уравнения по величине E_x нельзя. Калибровка электрода заключается в том, что измеряет его потенциал в буферных растворах с известными значениями рН (или электродвижущую силу эле-

Рис. 56. Калибровочная кривая для стеклянного электрода.



мента E) и по результатам измерений строят калибровочную кривую (рис. 56). Обычно в области значений pH от 0 до 10 это прямая и только при больших значениях pH прямолинейность несколько нарушается. Затем, определив потенциал этого же стеклянного электрода в исследуемом растворе, по калибровочной кривой легко найти значение pH раствора.

Стеклянный электрод имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с водородным электродом. Он совершенно не чувствителен к различным примесям в растворе, он не отравляется и им можно пользоваться в растворах, содержащих сильные окислители и восстановители. При измерении pH с помощью стеклянного электрода в раствор не вводятся посторонние вещества, что особенно ценно при биохимических исследованиях. Недостатком является его хрупкость.

§ 15*. Технические химические источники тока

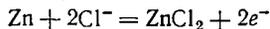
Гальванические элементы как химические источники постоянного тока нашли довольно широкое применение в виде сухих элементов и аккумуляторов. Однако не всякий гальванический элемент может быть использован в технике. Технический гальванический элемент должен быть дешевым и простым, иметь достаточно большую и постоянную электродвижущую силу, иметь длительный срок действия и быть удобным для использования.

Одним из наиболее распространенных технических гальванических элементов, используемых в современных сухих батареях, является марганцево-цинковый элемент

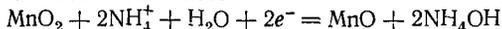


В этом элементе отрицательным электродом является цинк, а положительным — диоксид марганца, уплотненный вокруг угольного стержня. Оба электрода погружены в ласту из опилок и крахмального клейстера, пропитанную концентрированным раствором хлорида аммония.

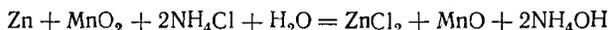
При работе этого элемента цинк окисляется



а диоксид марганца восстанавливается



Суммарная реакция, за счет которой создается электродвижущая сила

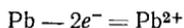


Марганцево-цинковый гальванический элемент неудобен тем, что он работает только лишь до израсходования материала электродов и восстановить его практически невозможно. Этого недостатка нет у аккумуляторов — таких гальванических элементов, работоспособность которых можно восстанавливать, присоединяя их к какому-либо внешнему источнику постоянного тока.

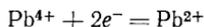
Наибольшее практическое значение имеет свинцовый аккумулятор. Положительным электродом в нем является диоксид свинца, отрицательным — металлический свинец. Оба электрода погружены в 20—30%-ный раствор серной кислоты. При работе аккумулятора (разрядке) идет следующая реакция



На отрицательном электроде окисляется свинец



на положительном электроде восстанавливается четырехвалентный свинец диоксида



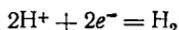
Для зарядки аккумулятора через него в обратном направлении пропускают постоянный ток. При этом все процессы, протекающие при разрядке, также будут идти в обратном направлении. Свинцовый аккумулятор имеет довольно высокую и устойчивую э. д. с. (2 В); главный его недостаток — это большая масса.

§ 16*. Коррозия металлов

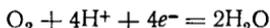
Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения материалов под воздействием на них внешней среды. Коррозии подвержены многие конструкционные материалы, но особенно большой ущерб народному хозяйству приносит коррозия металлов и их сплавов. Помимо того, что коррозия понижает механическую прочность металлических конструкций и аппаратов, она вызывает и потери металлов; ежегодно из-за коррозии безвозвратно теряется до 10% мировой выплавки металла. В технологических процессах пищевой промышленности коррозия металлов, их растворение в пищевых средах, вызывает порчу пищевых продуктов. Очень коррозионноактивными средами являются виноградные вина и виноматериалы, плодово-ягодные соки, этиловый спирт и полупродукты его производства, пивное сусло и пиво, ржаное и пшеничное тесто, фруктово-ягодные пюре, патока, карамельные сиропы. Агрессивны в отношении металлов такие широко распространенные в пищевой технологии кислоты, как молочная, уксусная, винная.

Обычно различают химическую, биохимическую и электрохимическую коррозию. Химическая коррозия металлов обусловлена воздействием неэлектролитов и газов в отсутствие воды. Например, металлы при высоких температурах окисляются кислородом воздуха, образуя на поверхности оксиды. При окислении железа в этих условиях на поверхности появляется легко отделяющаяся окалина (Fe_3O_4). Биохимическая коррозия вызывается жизнедеятельностью различных микроорганизмов, использующих металл как питательную среду или выделяющих продукты, разрушающе действующие на металл. Она обычно развивается в почвах, застойных водах, в некоторых биоорганических средах. Электрохимическая коррозия возникает при контакте металла с раствором электролита. Этот вид коррозии наиболее характерен для пищевых производств.

Обычно коррозии подвергаются технические металлы, содержащие примеси других металлов и неметаллических веществ. При контакте такого металла с водой или водным раствором электролита на его поверхности возникают гальванические микроэлементы. При этом металл с более отрицательным потенциалом разрушается, ионы его переходят в раствор. Электроны же переходят от более активного металла к менее активному, на котором может идти восстановление водорода



или восстановление растворенного в воде кислорода



По окислительной способности растворенный в воде кислород значительно активнее ионов водорода и поэтому, вода, содержащая кислород, более опасна в коррозионном отношении. Коррозию усиливает и увеличение концентрации водородных ионов в растворе.

Очень часто коррозия наблюдается при контакте двух различных металлов, например, при креплении медных листов железными гвоздями. В этом случае идет интенсивная коррозия железа.

Большое значение для коррозионных процессов имеет способность металла образовывать на поверхности прочные оксидные пленки. Так, алюминий окисляется легче железа, но он более стоек к коррозии, так как окисляясь кислородом воздуха, покрывается плотной пленкой оксида. На этом явлении основана *пассивация металлов*, заключающаяся в том, что некоторые металлы становятся более стойкими к коррозии после обработки их поверхности окислителями. Примером может служить пассивация железа концентрированной азотной кислотой, открытая еще М. В. Ломоносовым или воронение стали в щелочном растворе нитрата и нитрита натрия. Окислители вызывают образование на поверхности металлов чрезвычайно тонкой и плотной пленки, препятствующей коррозии. Пассивированием объясняется и химическая стойкость нержавеющей сталей и металлов, на поверхности которых под действием кислорода воздуха образуется защитный слой оксидов.

Для защиты металлов от коррозии применяют различные покрытия. Металлические изделия смазывают неокисляющимися маслами, покрывают лаками, красками, эмалью. Очень распространено нанесение тонкого слоя одного металла на другой. Для металлических покрытий используют металлы, которые могут образовывать на своей поверхности защитные пленки. К таким металлам относятся хром, никель, цинк, кадмий, алюминий, олово. Реже применяют металлы, пассивные в химическом отношении — серебро, золото.

Для предотвращения коррозии металлических конструкций, находящихся в почве, таких как металлические трубопроводы, резервуары, сваи, опоры, применяется метод электрохимической катодной защиты. Она осуществляется путем подключения металлической конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, положительный же полюс заземляют. При этом на защищаемом металле идут восстановительные процессы, а окисляется материал анода. Другой электрохимический метод защиты основан на присоединении защищаемой конструкции к электроду, изготовленному из более активного металла. При защите стальных конструкций применяют цинковые пластины. В этой гальванической паре цинк будет разрушаться и защищать сталь от коррозии. Отсюда и название этого метода — метод протектора*. Так, например, защищают от коррозии корпуса морских кораблей, прикрепляя к ним цинковые пластины.

Очень важным способом борьбы с коррозией металлов в кислых растворах является применение замедлителей коррозии — ингибиторов. При химической очистке черных металлов от ржавчины или при удалении накипи в паровых котлах кислотой к ней добавляют органические вещества, содержащие азот, серу, фосфор (для уменьшения растворения металла). Молекулы этих веществ — ингибиторов адсорбируются только на поверхности металла (а не на его оксидах или солях) и тем самым препятствуют коррозии.

Вопросы для повторения

1. Что изучает электрохимия? В чем заключается ее практическое значение?
2. Какие положения лежат в основе теории сильных электролитов?
3. Как влияет взаимодействие между ионами в растворе сильного электролита на свойства раствора?
4. Как изменяется коэффициент активности с увеличением концентрации раствора электролита?
5. Что называется удельной электропроводностью? В каких единицах она измеряется?

* Протектор (лат.) — покровитель.

6. Как изменяется эквивалентная электропроводность с разбавлением раствора?

7. В каких единицах измеряется подвижность ионов?

8. Какие два иона имеют наибольшую подвижность?

9. На каком принципе основана работа кондуктометров — приборов для измерения электропроводности растворов электролитов?

10. Для чего определяют постоянную электродов при измерении электропроводности?

11. Какие преимущества имеет метод кондуктометрического титрования?

12. Какова причина возникновения потенциала на границе металл — раствор?

13. Как зависит электродный потенциал от активности ионов в растворе?

14. Что такое нормальный потенциал, ряд напряжений?

15. Какая химическая реакция лежит в основе работы медно-цинкового гальванического элемента?

16. От чего зависит электродвижущая сила химического гальванического элемента?

17. В каком гальваническом элементе электродвижущая сила не зависит от природы электродов?

18. Какие электроды называются окислительно-восстановительными?

19. На каком принципе основан метод измерения электродвижущей силы?

20. Что такое водородный показатель (рН) и как его определяют?

21. Какие преимущества имеет стеклянный электрод по сравнению с водородным индикаторным электродом?

22. Какие требования предъявляются к техническому гальваническому элементу?

23. Что такое коррозия и какие известны ее виды?

24. Какие применяются методы защиты металлов от коррозии?

Глава VI

АДСОРБЦИЯ

§ 1. Сорбция, ее виды

При рассмотрении поведения молекул поверхностного слоя жидкости на границе с газом (см. гл. I, § 4) было показано, что находящиеся на этой поверхности молекулы обладают запасом потенциальной энергии. С увеличением поверхности возрастает и общая поверхностная энергия. Поверхностная энергия возрастает и при таком процессе, как дробление твердого тела в газе или жидкости, которое сопровождается увеличением поверхности раздела фаз.

В общем случае любая гетерогенная система должна характеризоваться определенным запасом поверхностной энергии, которая тем больше, чем больше поверхность раздела фаз.

Если дробление одной фазы в другой идет в изотермических условиях и при постоянном объеме, то изменение энергии поверхности равно изменению изохорно-изотермического потенциала.

$$F = \sigma S \quad (\text{VI.1})$$

где F — изохорно-изотермический потенциал (общая энергия поверхности); S — площадь поверхности; σ — удельная (приходящаяся на 1 м^2) поверхностная энергия — поверхностное натяжение.

По второму началу термодинамики самопроизвольно идут те процессы, при которых изохорно-изотермический потенциал F уменьшается. В гетерогенных системах возможным путем уменьшения изохорно-изотермического потенциала является сокращение поверхности. Однако поверхность твердых тел самопроизвольно уменьшаться не может, она постоянна. В этом случае самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии может быть результатом снижения поверхностного натяжения σ при поглощении молекул газа или растворенного вещества поверхностью твердого тела.

Поглощение каким-либо веществом других веществ называется *сорбцией*. Если этот процесс идет только на поверхности, то его называют адсорбцией. *Адсорбция* — это увеличение концентрации вещества на границе раздела фаз. Если поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя и распределяется по объему, то это явление называется *абсорбцией*. Примером абсорбции может служить поглощение водорода платиной и палладием. При обычной температуре 1 об. ч. палладия может растворить более 700 об. ч. водорода. При нагревании палладия в вакууме

водород выделяется. Абсорбцией является также поглощение паров воды серной кислотой.

То вещество (обычно твердое), на поверхности которого идет адсорбция, принято называть *адсорбентом*, а вещество, которое адсорбируется, — *адсорбтивом*. Адсорбцию Γ обычно выражают количеством адсорбтива x , приходящимся на единицу площади поверхности адсорбента S (моль/м²):

$$\Gamma = x/S$$

Если адсорбентом является твердое пористое тело, общую поверхность которого определить невозможно, то адсорбцию a относят к единице массы адсорбента m

$$a = x/m$$

Адсорбция может идти на поверхности раздела следующих фаз: газ — твердое тело, раствор — твердое тело, газ — раствор, жидкость — раствор.

§ 2. Адсорбция на границе твердое тело — газ

Адсорбция газов и паров твердыми адсорбентами была известна давно. Еще во второй половине XVIII в. итальянский химик Фонтана и шведский химик Шееле одновременно открыли способность свежепрокаленного древесного угля поглощать газы. Особенно интенсивно адсорбцию газов исследовали в начале XX в., в период первой мировой войны, главным образом в связи с необходимостью создания противогАЗа.

Адсорбция газа на твердом адсорбенте идет самопроизвольно. Одновременно с адсорбцией протекает противоположный процесс — *десорбция* — переход адсорбированных молекул в газовую фазу. При равенстве скоростей этих двух процессов наступает равновесие, аналогичное состоянию равновесия между жидкостью и насыщенным паром (испарением и конденсацией), т. е. сколько молекул адсорбируется на поверхности твердого тела, столько же молекул с поверхности десорбируются. При равновесии концентрация газа в окружающей среде (его давление) и избыточная концентрация газа на поверхности адсорбента постоянны. С увеличением давления газа до определенного предела возрастает и адсорбция.

На адсорбционное равновесие большое влияние оказывает температура. С повышением температуры адсорбция уменьшается вследствие увеличения теплового движения молекул. Понижение температуры, наоборот, увеличивает адсорбцию. Поэтому адсорбционное равновесие всегда рассматривают при постоянной температуре.

Графическая зависимость адсорбции от равновесного давления при условии постоянства температуры называется изотермой адсорбции.

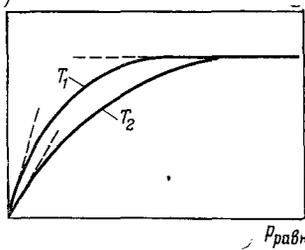


Рис. 57. Изотермы адсорбции.

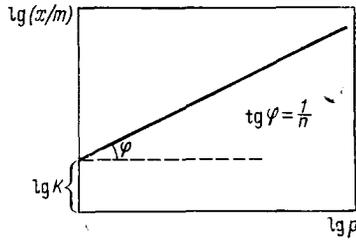


Рис. 58. Изотерма адсорбции в логарифмических координатах.

На рис. 57 показаны две изотермы адсорбции, отвечающие температурам T_1 и T_2 , причем $T_1 < T_2$. Изотерма обычно состоит из трех участков. При малых давлениях изотерма прямолинейна, т. е. адсорбция возрастает пропорционально равновесному давлению. При достаточно больших давлениях изотерма имеет вид горизонтальной прямой, т. е. с увеличением давления адсорбция не изменяется. Это предел адсорбции, отвечающий полному насыщению поверхности адсорбента молекулами адсорбтива. Средний участок изотермы соответствует какому-то неполному насыщению поверхности. Изотерма для более высокой температуры T_2 лежит ниже изотермы для температуры T_1 , но по характеру они одинаковы. Предел адсорбции не зависит от температуры и при более высокой температуре он наступает при более высоком равновесном давлении.

По форме изотерма адсорбции напоминает параболу и поэтому для ее аналитического выражения Фрейндлихом* была предложена эмпирическая формула (уравнение Фрейндлиха):

$$x/m = Kp^{1/n} \quad (\text{VI. 2})$$

где x — количество адсорбированного газа; m — масса адсорбента; p — равновесное давление газа; K и $1/n$ — постоянные.

Формула Фрейндлиха применима для сравнения небольшого интервала средних значений давления, для того интервала, где изотерма адсорбции имеет криволинейный характер. Она не применима для очень малых и высоких давлений, когда изотерма адсорбции имеет вид прямой.

Логарифмируя формулу Фрейндлиха, получим уравнение прямой:

$$\lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \lg p + \lg K$$

Если на оси ординат нанести значения $\lg(x/m)$, а на оси абсцисс $\lg p$, то изотерма имеет вид прямой (рис. 58), по которой легко найти постоянные $1/n$ и K .

* Фрейндлих Герберт (1880—1941), немецкий физико-химик.

§ 3. Теория мономолекулярной адсорбции

Уравнение изотермы адсорбции было теоретически выведено Ленгмюром*. В основе этого вывода лежали следующие основные положения.

1. Адсорбция молекул происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на определенных ее участках — адсорбционных центрах.

2. Каждый адсорбционный центр может удержать только одну молекулу адсорбтива, т. е. адсорбтив распределяется на адсорбенте мономолекулярным слоем.

3. Адсорбированные молекулы удерживаются адсорбционными центрами в течение только определенного времени, затем отрываются и переходят в газовую фазу. При повышении температуры среднее время пребывания молекул на поверхности уменьшается, следовательно, уменьшается адсорбция.

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра (уравнение Ленгмюра) имеет следующий вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \frac{bp}{1 + bp} \quad (\text{VI.3})$$

где Γ — адсорбция; $\Gamma_{\text{макс}}$ — предельное значение адсорбции; p — равновесное давление; b — постоянная.

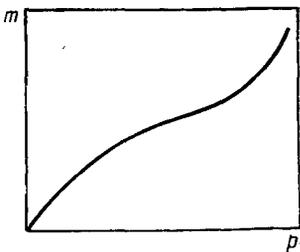
Уравнение Ленгмюра достаточно хорошо описывает изотерму адсорбции в широком интервале давлений. При очень малых (по сравнению с единицей) давлениях в знаменателе уравнения (VI.3) можно пренебречь произведением bp . Тогда уравнение принимает вид: $\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} bp$ т. е. величина адсорбции прямо пропорциональна давлению. При больших давлениях можно пренебречь единицей (по сравнению с произведением bp). Тогда $\Gamma = \Gamma_{\text{макс}}$, это означает, что количество адсорбированного вещества достигло предела и уже не зависит от давления.

§ 4. Капиллярная конденсация

При сорбции паров на твердых пористых адсорбентах адсорбционный процесс может перейти в капиллярную конденсацию. Адсорбируясь на стенках пор (капилляров) сорбента, пар конденсируется в жидкость. Слои этой жидкости сливаются и, если она хорошо смачивает поверхность твердого тела, самые тонкие капилляры заполняются жидкостью, образующей вогнутый мениск. Давление насыщенного пара над вогнутым мениском всегда меньше давления пара над плоской поверхностью жидкости и поэтому пар начнет конденсироваться над вогнутым мениском и капилляры заполняются жидкостью. Заполнение капилляров начинается

* Ленгмюр Ирвинг (1881—1957), американский физико-химик. Лауреат Нобелевской премии (1932).

Рис. 59. Изотерма сорбции при капиллярной конденсации.
 m — масса сорбированного вещества.



с наиболее мелких и постепенно, с увеличением равновесного давления, распространяется на более крупные.

Капиллярная конденсация только в самом начале может рассматриваться как адсорбционный процесс, затем это обычная конденсация пара над вогнутым мениском жидкости.

Изотерма сорбции при наличии капиллярной конденсации имеет S-образную форму (рис. 59). При малых давлениях кривая представляет собой обычную изотерму адсорбции, при приближении к пределу адсорбции она резко поднимается вверх. Этот участок соответствует количеству сорбированного вещества в результате капиллярной конденсации.

Явление адсорбции и капиллярной конденсации используют для возвращения в производство летучих растворителей, например, этилового спирта при получении пектина. Пектин осаждают из солянокислой вытяжки свекловичного жома этиловым спиртом. Для промывки пектина также используют спирт. При этих операциях испаряется около двух литров спирта (на 1 кг пектина). Для возвращения спирта в производство воздух, насыщенный парами спирта, пропускают через слой пористого адсорбента — активного угля, на котором идет сначала адсорбция, а затем капиллярная конденсация спирта. После насыщения через уголь пропускают горячий водяной пар и водно-спиртовую паровую смесь конденсируют в холодильнике.

§ 5. Адсорбция на границе твердое тело — раствор. Молекулярная адсорбция из растворов

Первые исследования по адсорбции из растворов принадлежат Т. Е. Ловицу* (1785). Он впервые предложил применять уголь для очистки спирта от сивушных масел и для удаления из воды неприятно пахнущих веществ (дезодорация воды).

Адсорбция из растворов на твердом адсорбенте — процесс более сложный, чем адсорбция газов. Растворы, как минимум, являются двухкомпонентными системами, состоящими из растворенного вещества и растворителя. Поэтому адсорбция из растворов определяется не только силами взаимодействия между молекулами растворенного вещества и адсорбентом, но и взаимодействием растворитель — адсорбент и растворитель — растворенное вещество.

* Ловиц Товий Егорович (1757—1804), русский химик и фармацевт.

Если растворенное вещество представляет собой электролит, то процесс адсорбции осложняется еще и тем, что в этом случае адсорбируются ионы, несущие электрический заряд.

Адсорбция молекулярно растворенного вещества в зависимости от его равновесной концентрации характеризуется обычной (как и для газов) изотермой адсорбции. Для разбавленных растворов эта изотерма достаточно хорошо подчиняется уравнению Фрейндлиха (IV.2) или уравнения Ленгмюра (VI.3).

$$x/m = Kc^{1/n}, \quad \Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \frac{bc}{1 + bc}$$

где c — равновесная концентрация.

В отличие от адсорбции газов при адсорбции из растворов равновесие наступает не так быстро, особенно на мелкопористых адсорбентах. Перемешивание раствора мало влияет на скорость достижения равновесия, так как она определяется, главным образом, скоростью диффузии растворенного вещества в поры адсорбента. Повышение температуры уменьшает адсорбцию из растворов, но в значительно меньшей степени, чем адсорбцию газов.

Большое влияние на адсорбцию из растворов оказывают природа адсорбента, растворителя и растворенного вещества.

В качестве адсорбентов наиболее часто применяют древесный или костный уголь, силикагель, глины, пористые стекла. Обычный древесный уголь имеет невысокую адсорбционную способность, так как поры его заполнены смолами и продуктами неполного сгорания, образующимися при его получении. Для повышения адсорбционной способности угля его активируют, нагревая в атмосфере водяного пара и тем самым освобождая поры его от ненужных веществ. Удельная поверхность активного угля, т. е. суммарная поверхность всех пор 1 кг угля, может достигать 10^6 м².

Другим широко применяемым адсорбентом является силикагель. Его получают, высушивая студень поликремневой кислоты; по химическому составу это диоксид кремния. Силикагель выпускается в виде пористых крупинок, удельная поверхность около $5 \cdot 10^5$ м²/кг. Новым типом адсорбентов являются пористые стекла, получаемые при удалении из стекол щелочных и щелочноземельных компонентов. Широко используются как адсорбенты предварительно активированные кислотой глины — бентониты, осадочные горные породы — диатомит (кизельгур), трепел. Их применяют для очистки сиропов, соков, масел, нефтепродуктов.

Все адсорбенты можно разбить на два основных типа: гидрофильные, которые хорошо смачиваются водой, и гидрофобные, которые водой не смачиваются, но смачиваются неполярными органическими жидкостями. К гидрофильным адсорбентам относятся силикагель, глины, пористое стекло. Их не следует применять при адсорбции растворенных веществ из водных растворов, так как они могут адсорбировать растворитель — воду. Эти адсорбенты целесообразнее использовать при адсорбции из неводных раство-

ров. Гидрофобные адсорбенты — активный уголь, графит, тальк — хорошо адсорбируют из водных растворов, так как сами они водой не смачиваются.

Большое значение для адсорбции имеет пористость адсорбента. Чем она выше, чем мельче поры, тем больше поверхность сорбента и больше его адсорбционная активность. Однако это справедливо только в том случае, если молекулы растворенного вещества по размерам невелики и могут легко проникать в эти поры. С увеличением пористости адсорбента возрастает число узких пор и крупные молекулы адсорбтива не могут проникнуть в них. В этом случае увеличение пористости ведет к уменьшению адсорбции.

Как уже было сказано, растворитель также может адсорбироваться на твердом адсорбенте и, соответственно, чем лучше адсорбируется растворитель, тем хуже будет адсорбироваться растворенное вещество.

Жидкости, хорошо смачивающие поверхность твердых тел, обычно имеют небольшое поверхностное натяжение. Из всех применяемых растворителей вода имеет самое высокое поверхностное натяжение, поверхностное натяжение органических растворителей значительно ниже. Поэтому, как правило, адсорбция лучше идет из водных растворов и хуже из растворов с органическими растворителями.

На адсорбцию влияет также способность растворителя растворять адсорбтив. Чем лучше растворитель растворяет адсорбтив, тем адсорбция из раствора идет хуже.

Очень сложна зависимость адсорбции от строения молекул адсорбтива. Многие молекулы органических веществ (кислот, спиртов, аминов) состоят из двух частей: полярной группы и неполярного углеводородного или ароматического радикала. Например, молекула уксусной кислоты состоит из полярной группы —COOH и неполярного углеводородного радикала —CH₃. Такие молекулы называются дифильными. К полярным группам, кроме —COOH, относятся группы —OH, —NH₂, —SH, —CN, —NO₂, —CHO, —SO₂OH. Эти группы хорошо гидратируются, т. е. являются гидрофильными. В отличие от них углеводородные и ароматические радикалы гидрофобны и сольватируются молекулами неполярных растворителей. Схематически дифильные молекулы изображают в виде символа —O, в котором прямой обозначен углеводородный (неполярный) радикал, а кружком — полярная группа.

Дифильные молекулы растворенного вещества при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности так, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная — к неполярной. Например, при адсорбции органической кислоты из ее водного раствора на неполярном адсорбенте — угле, молекулы ее будут ориентироваться, как показано на рис. 60. При адсорбции этой же кислоты из ее раствора в бензоле

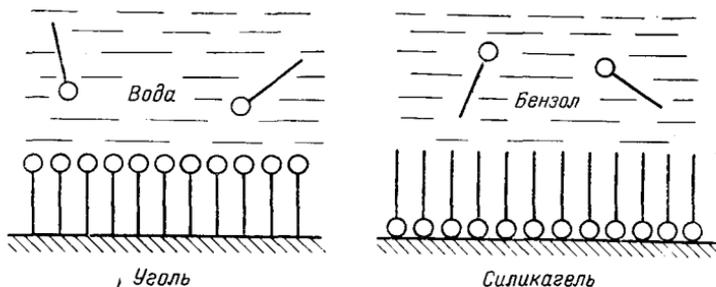


Рис. 60. Ориентация дифильных молекул на поверхности адсорбентов.

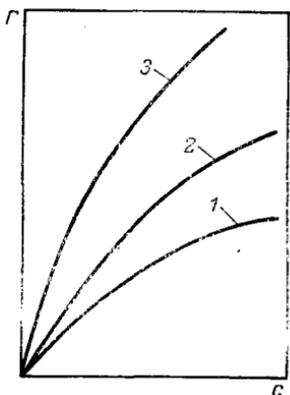
(неполярный растворитель) на полярном адсорбенте — силикагеле ориентация будет другой (рис. 60).

При адсорбции на неполярном адсорбенте дифильных молекул веществ одного и того же гомологического ряда из водного раствора адсорбция возрастает с увеличением длины углеводородной цепи (рис. 61). Эта зависимость не распространяется на адсорбцию на мелкопористых адсорбентах, диаметр пор которых соизмерим с размерами молекул адсорбтива.

В общем случае можно считать, что гидрофобные адсорбенты (уголь, тальк) должны лучше адсорбировать органические (дифильные) вещества из водных растворов. Гидрофильные адсорбенты (силикагель, глины) должны лучше адсорбировать их из неполярных или слабополярных жидкостей.

На практике уголь обычно применяют как адсорбент для водных растворов. Например, в спиртовом производстве из водно-спиртовой смеси адсорбцией на угле удаляют сивушные масла. В сахарной и крахмало-паточной промышленности углем обесцвечивают сахарные и глюкозные сиропы.

Гидрофильные адсорбенты, как уже было указано, применяют при адсорбции в неводных системах. Так, глины и кизельгур используют как адсорбенты при рафинации жиров — очистке жиров от свободных жирных кислот, смолистых и красящих веществ.



§ 6. Адсорбция электролитов

Сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциированы на ионы, и, как правило, на твер-

Рис. 61. Изотермы адсорбции жирных кислот: 1 — муравьиной; 2 — уксусной; 3 — пропионовой.

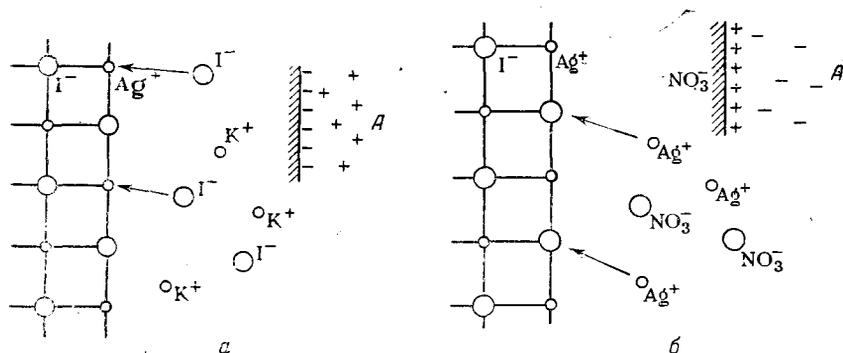


Рис. 62. Схемы адсорбции иодид-ионов (а) и ионов серебра (б) на поверхности кристалла иодида серебра:

А — двойной электрический слой.

дом адсорбенте из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного вида.

Большое значение для адсорбции ионов имеет природа адсорбента. Ионы обычно адсорбируются на поверхности твердых тел, построенных из ионов (с ионной кристаллической решеткой) или из полярных молекул, т. е. на гидрофильных адсорбентах. На гидрофобных адсорбентах электролиты или совсем не адсорбируются, или адсорбируются очень плохо.

Избирательность адсорбции, т. е. преимущественная адсорбция из раствора или катиона, или аниона зависит, во-первых, от природы адсорбента и, во-вторых, от природы ионов — их валентности, радиуса и степени гидратации. Чем больше валентность иона, тем лучше он адсорбируется. Из ионов одинаковой валентности лучше адсорбируется ион наибольшего радиуса, он же имеет и наименьшую степень гидратации. Гидратная оболочка препятствует адсорбции ионов и чем она меньше, т. е. чем меньше степень гидратации, тем ион адсорбируется лучше.

На практике наиболее часто наблюдается адсорбция ионов на поверхности кристалла. Представим себе, что в раствор иодида калия внесены кристаллы иодида серебра (рис. 62а). На поверхности этих кристаллов в определенном порядке расположены ионы Ag^+ и I^- . Раствор содержит ионы K^+ и I^- . Иодид-ионы, которые могут образовывать с ионами серебра, находящимися в кристаллической решетке, малорастворимое соединение, будут адсорбироваться на поверхности, создавая на ней избыток отрицательных зарядов. Ионы калия не адсорбируются, так как они не образуют с ионами иода твердого тела мало растворимого соединения, но под действием электростатического притяжения будут вблизи поверхности. Иодид-ионы, сорбированные поверхностью, и ионы калия, находящиеся в жидкой фазе, образуют двойной электрический слой.

Если кристаллы AgI находятся в контакте с раствором AgNO_3 , то на поверхности кристаллов будут адсорбироваться ионы Ag^+ , ионы NO_3^- остаются в жидкой фазе (рис. 62б).

В общем случае адсорбция ионов на поверхности кристаллического твердого тела подчиняется *правилу Фаянса*—Пескова***, по которому из раствора адсорбируется тот из ионов, который входит в состав кристаллической решетки или может образовывать с одним из ионов решетки мало растворимое соединение.

В рассмотренном выше примере ионной адсорбции на поверхности кристаллов AgI адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решетки, т. е. идет как бы ее дотраивание. Но, в принципе, адсорбироваться могут и другие ионы, находящиеся в растворе, в особенности если эти ионы изоморфны ионам кристаллической решетки. Например, с ионом I^- изоморфны ионы Cl^- и Br^- .

§ 7. Обменная адсорбция

Обменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой — адсорбентом. В этом случае твердая фаза, практически нерастворимая в воде, поглощает из раствора ионы одного знака (катионы или анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака. Обменный ионный процесс очень похож на обменные ионные химические реакции, но только протекающие на поверхности твердой фазы.

Обменная адсорбция имеет большое значение для земледелия, т. к. от природы поглощенных почвой катионов зависит ее плодородие. Исследуя обмен ионов почвами К. К. Гедройц*** установил, что этот процесс происходит в строго эквивалентных соотношениях, т. е. поглощение почвой какого-либо иона сопровождается выделением из нее в раствор другого иона в строго эквивалентных количествах. К обмену ионов способны не только почвы, но и ряд природных и синтетических силикатов.

Ионообменная адсорбция получила широкое распространение в технике после синтеза ионообменных смол — ионитов. В зависимости от того, какой вид ионов участвует в обмене, иониты делят на катиониты и аниониты. Катиониты способны обменивать катионы, в том числе и ион водорода, аниониты обменивают анионы, в том числе гидроксид-ион.

Наиболее важное применение ионитов — это получение в производственных условиях деминерализованной воды, т. е. воды, не содержащей растворенных солей, включая и соли, определяющие

* Фаянс Казимир (1887—1975), американский физико-химик.

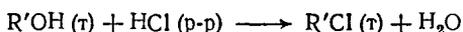
** Песков Николай Петрович (1880—1940), советский физико-химик.

*** Гедройц Константин Каэтанович (1872—1932), советский почвовед-агрохимик, академик.

жесткость воды. Для полного обессоливания воды ее последовательно пропускают через катионитовый и анионитовый фильтры. Катионит должен содержать способный к обмену H^+ (H-форма катионита), анионит должен быть в OH-форме. При контакте с катионитом вода, в которой растворен, например, хлорид натрия, обменивает катион (ион натрия) на ион водорода и превращается в раствор хлористоводородной кислоты:



При последующей обработке воды анионитом в OH-форме поглощаются анионы (хлорид-ионы)



где RH и $R'OH$ — смола, способная к обмену катионов или анионов, соответственно.

Подобные процессы идут при удалении из воды и других солей.

После использования иониты могут быть восстановлены — *регенерированы* — обработкой растворами серной или хлористоводородной кислот (катионит) или растворами едкого натра или соды (анионит). Промышленные иониты обладают высокой механической и химической стойкостью, они выдерживают сотни регенерационных циклов.

Большое значение имеют иониты при решении одной из важнейших задач — очистки заводских сточных вод. В сточных водах многих производств содержатся ионы тяжелых металлов — хрома, меди, свинца и т. п. Все они очень вредны для живых организмов окружающей среды и в то же время очень ценны для народного хозяйства. Обычные методы удаления их из сточных вод, например осаждением, мало эффективны и дороги, так как содержание их в сточных водах не очень велико. Наиболее удобной является обработка таких сточных вод катионитом, причем можно использовать катионит, содержащий не ион водорода, а, например, ион натрия. Ионы тяжелых металлов, обмениваясь на ион натрия, поглощаются катионитом, из которого их можно легко извлечь.

Применение в сахарной промышленности ионитной очистки диффузного сока от электролитов — патокообразователей — позволяет повысить выход сахара и уменьшить количество менее ценной патоки. Широко используются иониты в виноделии. Обработка виноматериалов ионитами позволяет удалить из них катионы металлов, способствующие помутнению вина. Анионитной обработкой можно удалить из фруктовых соков кислоты, имеющие неприятный вкус (например, яблочную) и заменить их другими. В ликеро-водочном, пивоваренном производствах и производстве фруктовых вод проводят ионитную обработку воды.

§ 8. Адсорбция из многокомпонентных растворов. Хроматография

На практике очень часто приходится проводить адсорбцию на твердом адсорбенте из растворов, содержащих несколько растворенных веществ. В этом случае все вещества в той или иной степени будут адсорбироваться, но соотношение, в котором адсорбируются компоненты смеси, определяется, во-первых, их концентрациями и, во-вторых, способностью каждого компонента адсорбироваться на данном адсорбенте. Чем выше концентрация компонента в растворе, тем он в большем количестве будет адсорбироваться. Если же это вещество и в чистом виде плохо адсорбируется на выбранном адсорбенте, то оно будет плохо адсорбироваться и из смеси.

Эти закономерности адсорбции веществ из многокомпонентных растворов легли в основу хроматографии — метода разделения и анализа сложных многокомпонентных смесей. Впервые этот метод был предложен М. С. Цветом* в 1903 г., применившим его для разделения на составные компоненты сложного растительного пигмента — хлорофилла. Пропуская раствор хлорофилла через стеклянную трубку, заполненную оксидом алюминия, М. С. Цвет обнаружил, что различные компоненты этого сложного вещества адсорбируются на разных уровнях по высоте колонки. В верхней части, очевидно, накапливается компонент, обладающий наибольшей адсорбционной способностью, последующие зоны соответствуют компонентам со все уменьшающейся адсорбционной способностью. Так как отдельные компоненты хлорофилла окрашены, то эти зоны легко отличить по окраске. Такой окрашенный столбик адсорбента М. С. Цвет назвал *хроматограммой*, а сам метод анализа — *хроматографическим*.

С помощью хроматографического метода можно разделять сложные органические вещества, даже близкие по строению, а

* Цвет Михаил Семенович (1872—1919), русский ботаник и биохимик.

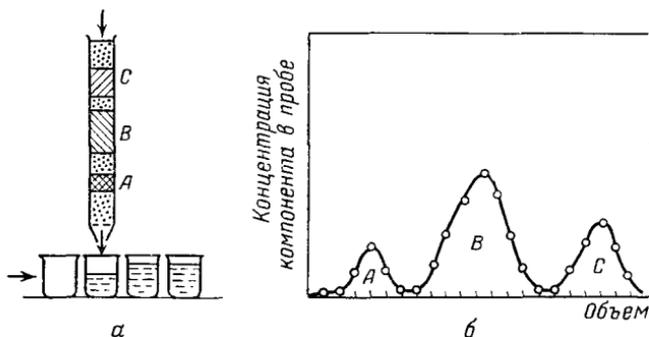


Рис. 63. Принципиальная схема хроматографической установки (а) и адсорбционная хроматограмма (б).

также неорганические соединения. Если вещества бесцветны, то в зависимости от адсорбционной способности они все равно будут распределяться по высоте слоя адсорбента. При промывании хроматографической колонки чистым растворителем зоны адсорбированных компонентов постепенно перемещаются вниз. С наибольшей скоростью движется зона компонента, обладающая наименьшей адсорбционной способностью, медленнее всех будет смещаться верхняя зона с компонентом, адсорбирующимся лучше всех. Растворитель пропускают через колонку до тех пор, пока все зоны, образованные компонентами, не выйдут из нее. Если постоянно отбирать пробы выходящей из колонки жидкости (элюата) и определять в них содержание компонента, то можно получить адсорбционную хроматограмму (рис. 63). По ней можно сделать вывод о числе компонентов в смеси и об их относительных количествах.

Хроматография очень широко применяется для разделения витаминов, аминокислот, ферментов, лекарственных и других веществ.

§ 9. Адсорбция на границе раствор — газ

Адсорбция может идти не только на границе твердое тело — газ или твердое тело — раствор, но и на границе между раствором и газом. В этом случае поверхностная энергия самопроизвольно уменьшается благодаря снижению поверхностного натяжения [см. уравнение (V.1)].

Поверхностное натяжение раствора σ почти всегда отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя σ_0 . Следует различать три случая: 1) растворенное вещество понижает поверхностное натяжение ($\sigma < \sigma_0$); 2) растворенное вещество повышает поверхностное натяжение ($\sigma > \sigma_0$); 3) растворенное вещество не изменяет поверхностного натяжения ($\sigma = \sigma_0$).

Вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение растворителя, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение или его не изменяющие, называются *поверхностно-неактивными* или *поверхностно-инактивными*.

Это деление растворенных веществ на поверхностно-активные и поверхностно-неактивные условно. Так, поверхностное натяжение воды уменьшится, если в ней растворить уксусную кислоту, т. е. уксусная кислота по отношению к воде является поверхностно-активным веществом. Эта же кислота при растворении ее в этилацетате несколько увеличивает поверхностное натяжение, т. е. по отношению к этилацетату уксусная кислота является поверхностно-неактивным веществом. Добавление воды к уксусной кислоте также повышает поверхностное натяжение. Следовательно, вода по отношению к уксусной кислоте — поверхностно-неактивное вещество.

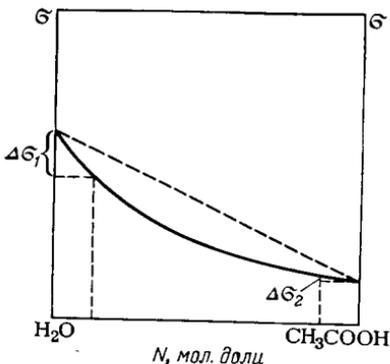


Рис. 64. Зависимость поверхностного натяжения от состава раствора.

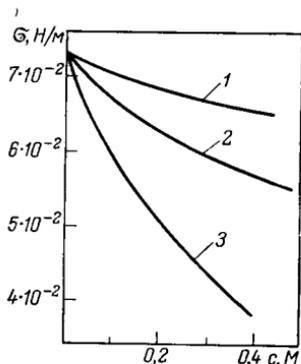


Рис. 65. Поверхностное натяжение растворов кислот одного гомологического ряда:
1 — уксусная; 2 — пропионовая; 3 — масляная.

Поверхностно-активными веществами относительно воды являются многие органические соединения — жирные кислоты, их соли, спирты, амины. Характерной особенностью строения молекул ПАВ является их дифильность (см. гл. VI § 5).

Относительно воды поверхностно-неактивными веществами являются все неорганические электролиты — соли, кислоты, щелочи. Примером вещества, практически не изменяющего поверхностного натяжения воды, является сахароза.

Поверхностное натяжение раствора не является аддитивной величиной и зависимость σ от концентрации c на диаграмме состав — свойство (рис. 64) выражается не прямой, а вогнутой кривой. Очень характерным является резкое снижение поверхностного натяжения ($\Delta\sigma_1$) при добавлении к воде небольшого количества ПАВ (в данном случае уксусной кислоты) и очень незначительное повышение поверхностного натяжения ($\Delta\sigma_2$) при добавлении воды к уксусной кислоте.

Резкое понижение поверхностного натяжения при незначительном увеличении концентрации ПАВ может быть объяснено только тем, что концентрация его в поверхностном слое, значительно выше концентрации в объеме, т. е. адсорбцией растворенного вещества на границе раздела раствор — газ. Между молекулами растворенного вещества, находящимися на поверхности, и его молекулами в объеме раствора, устанавливается динамическое равновесие. С ростом концентрации ПАВ в растворе увеличивается и содержание его на поверхности, т. е. увеличивается адсорбция.

Незначительное повышение поверхностного натяжения уксусной кислоты ($\Delta\sigma_2$) при добавлении к ней воды объясняется тем, что молекулы поверхностно-неактивного вещества, увеличивающие поверхностное натяжение, а, следовательно, и поверхностную энергию, с поверхностного слоя переходят в глубь раствора. Кон-

центрация их в поверхностном слое гораздо больше, чем концентрация в объеме, т. е. в данном случае наблюдается отрицательная адсорбция. Но и в этом случае система также находится в динамическом равновесии и молекулы поверхностно-неактивного вещества, хотя бы в небольшой степени, в результате теплового движения попадают на поверхность.

Между избытком адсорбированного вещества в поверхностном слое Γ и концентрацией его в растворе c установлена математическая зависимость, называемая *уравнением адсорбции Гиббса*:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (\text{VI.4})$$

где $d\sigma/dc$ — поверхностная активность.

Для поверхностно-активных веществ $d\sigma/dc < 0$ и тогда $\Gamma > 0$. Для поверхностно-неактивных веществ $d\sigma/dc > 0$ и $\Gamma < 0$, т. е. адсорбция отрицательна. Если поверхностное натяжение не изменяется с концентрацией растворенного вещества, то $d\sigma/dc = 0$ и $\Gamma = 0$.

Поверхностная активность дифильных молекул ПАВ зависит от длины углеводородного радикала. Чем длиннее неполярная углеводородная цепь, тем в большей степени молекулы ПАВ вытесняются на поверхность и, тем больше снижается поверхностное натяжение (рис. 65). Следует только иметь в виду, что выталкивание неполярного углеводородного радикала на поверхность происходит не благодаря силам отталкивания между ним и молекулами воды, а потому что силы притяжения между молекулами воды и неполярным радикалом значительно слабее, чем силы притяжения между молекулами воды.

Зависимость между длиной углеводородной цепи и способностью ПАВ снижать поверхностное натяжение сформулировано Траубе* в виде правила (*правило Траубе*), по которому в гомологическом ряду нормальных жирных кислот поверхностная активность по отношению к воде возрастает приблизительно в 3,2 раза на каждую группу $-\text{CH}_2-$.

Молекулы ПАВ, состоящие из полярной группы и неполярного углеводородного радикала, на границе системы водный раствор—газ образуют адсорбционный слой толщиной в одну молекулу — *мономолекулярный слой*. В зависимости от концентрации раствора строение мономолекулярного слоя, т. е. расположение в нем молекул, будет различным. При низких концентрациях ПАВ в растворе и соответственно в адсорбционном слое полярная группа дифильной молекулы погружена в воду, а ее гибкий углеводородный радикал лежит на поверхности воды, так как между молекулами воды и радикалом существуют силы притяжения (рис. 66а). С увеличением концентрации раствора молекулы ПАВ сначала соединяются в агрегаты, в которых углеводородные радикалы ориентируются параллельно друг другу и перпендикуляр-

* Траубе Исидор (1860—1943), немецкий физико-химик.



Рис. 66. Ориентация молекул ПАВ в адсорбционном слое.
Концентрация ПАВ в растворе от *а* к *в* увеличивается.

но поверхности воды (рис. 66*б*), а затем вся поверхность жидкости покрывается мономолекулярным слоем вертикально ориентированных молекул (рис. 66*в*). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе строение адсорбционного слоя, а также поверхностное натяжение не изменяются.

§ 10. Адсорбция на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей

Адсорбционные процессы на границе между двумя несмешивающимися жидкостями подобны таким же процессам, протекающим на границе раствор — газ. При введении поверхностно-активного вещества в одну из жидкостей оно адсорбируется на границе раздела фаз и снижает межфазное поверхностное натяжение. Дифильные молекулы ПАВ своей полярной, гидрофильной частью ориентированы к полярной жидкости (воде), а неполярной гидрофобной частью — к неполярной жидкости (бензолу, маслу и т. п.). В зависимости от степени активности полярной и неполярной группы молекулы ПАВ, сохраняя ориентацию, будут находиться в одной из жидкостей (в бензоле или воде). Если полярная группа по сравнению с неполярной более активна, как, например, в молекуле CH_3COOH , то эта молекула втягивается из пограничного слоя в воду (рис. 67*а*). С увеличением углеводородного радикала усиливается влияние неполярной группы и молекула ПАВ будет втягиваться в неполярную жидкость (рис. 67*б*). Если полярная и неполярная группы одинаково активны, т. е. молекула сбалансирована, то она находится на межфазной поверхности (рис. 67*в*).

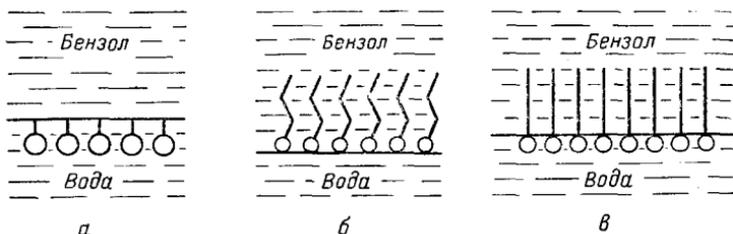


Рис. 67. Ориентация и положение дифильных молекул на границе вода — бензол:
а — молекулы ПАВ с активной полярной группой; *б* — с неактивной полярной группой; *в* — сбалансированные молекулы.

§ 11. Смачивание

Силами взаимодействия между молекулами можно объяснить такое явление как смачивание или несмачивание твердой поверхности жидкостью. При нанесении капли жидкости на твердую поверхность возникают силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела. Если эти силы притяжения больше, чем силы притяжения между молекулами жидкости, то капля жидкости растечется по поверхности, т. е. жидкость смачивает твердое тело. Если силы притяжения между молекулами жидкости больше, чем между молекулами жидкости и твердого тела, то жидкость не смачивает поверхность. От степени смачивания (несмачивания) зависит форма капли. Угол, который капля образует с поверхностью, называется *углом смачивания* или *краевым углом*. При смачиваемости этот угол θ острый, при несмачиваемости — тупой (рис. 68). Если поверхность смачивается водой, то ее называют *гидрофильной*. К веществам с гидрофильной поверхностью относятся вещества с сильным межмолекулярным взаимодействием, например алмаз, кварц, стекло, целлюлоза. Поверхности, смачиваемые неполярными жидкостями, являются *гидрофобными* или *олеофильными*. К ним относятся поверхности парафина и других твердых углеводородов, талька, графита, серы.

Поверхности можно искусственно придать свойство смачиваться или несмачиваться какой-либо жидкостью. В том случае, если жидкостью, которая должна смачивать или несмачивать поверхность, является вода, говорят о гидрофилизации или гидрофобизации поверхности. Например, для улучшения смачиваемости водой поверхности какого-либо углеводорода к воде добавляют поверхностно-активное вещество. Оно адсорбируется на гидрофобной поверхности своим неполярным радикалом, а полярной, гидрофильной частью ориентируются к воде. Если адсорбционное взаимодействие достаточно прочно, то гидрофобная поверхность покрывается мономолекулярным слоем молекул ПАВ, гидрофильные концы которых находятся снаружи. В таком случае поверхность будет смачиваться водой, т. е. станет гидрофильной (рис. 69 а). По этому же механизму идет гидрофобизация поверхности, но в этом случае молекулы ПАВ адсорбируются своей полярной группой. Углеводородная неполярная часть молекул сообщает поверхности гидрофобные свойства (рис. 69 б).

Смачивание играет важную роль в различных технологических процессах, например при обогащении руд, углей. К суспензии бедной руды в воде добавляют специальное поверхностно-активное

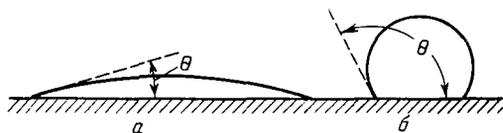


Рис. 68. Краевые углы при смачивании (а) и несмачивании (б).

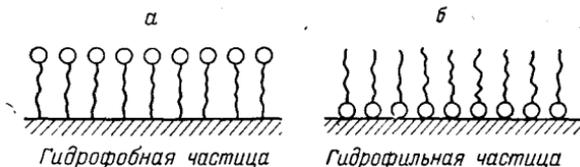


Рис. 69. Гидрофилизация (а) и гидрофобизация (б) поверхности твердой частицы.

вещество, которое гидрофобизирует поверхность частиц ценной породы. Пустая порода — кварц, силикаты, известняк — гидрофильна, она смачивается водой и тонет. При пропускании через такую суспензию воздуха гидрофобизированные частицы прилипают к пузырькам и всплывают. Пена, образующаяся на поверхности, содержит большое число твердых частиц ценной породы, которую и выделяют. Этот процесс разделения частиц суспензий называется *флотацией*.

Флотацию применяют в пищевой промышленности, в частности крахмало-паточной. Основным сырьем для производства крахмала является кукурузное зерно, содержащее около 70% крахмала, белок и жир. Для выделения крахмала зерно замачивают, затем набухшие зерна измельчают и получают «крахмальное молоко», которое состоит из воды, крахмальных зерен и глютена (частиц белка). Отделение глютена от крахмала — одна из основных операций крахмало-паточного производства. Ее обычно проводят в быстроходных центробежных сепараторах — дорогих, мощных и технически сложных машинах. В последнее время для разделения крахмала и глютена стали применять флотацию. Зерна крахмала и частицы глютена содержат небольшое количество свободных жирных кислот. В крахмале молекулы жирных кислот находятся в середине зерна и не влияют на смачивание его поверхности водой, а в частице глютена они концентрируются на поверхности, гидрофобизируя ее. В результате взаимодействия с жирными кислотами зерна крахмала остаются гидрофильными, а частицы глютена становятся гидрофобными. При пропускании через «крахмальное молоко» пузырьков воздуха частицы глютена прилипают к ним и всплывают, образуя на поверхности легко удаляемую пену.

Большое значение имеет смачивание при механической обработке различных материалов — резании, сверлении, шлифовке. Такие твердые тела,

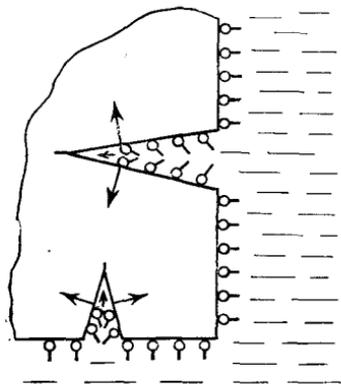


Рис. 70. Схема адсорбционного понижения твердости.

как металлы, горные породы, стекло, не являются сплошными, они пронизаны трещинами различной толщины, особенно в зонах, прилегающих к поверхности. Под влиянием внешних нагрузок эти трещины могут расширяться, и тело разрушается по ним. При снятии нагрузки трещины могут «захлопываться», смыкаться и в результате совсем исчезать. При механической обработке твердого тела в жидкости, смачивающей его, жидкость, попадая в возникающие и развивающиеся микрощели, препятствует их закрытию. Поэтому разрушение твердых тел идет легче в жидкости, а не на воздухе. Все гидрофильные тела (кварц, силикаты, стекло) легче разрушаются в воде, а такие вещества, как графит, уголь, металлы, выгоднее обрабатывать в неполярных жидкостях. Если в жидкости растворено поверхностно-активное вещество, то молекулы его, проникая вглубь микротрещин и адсорбируясь на стенках, перемещаются к вершине трещин, стремясь их раздвинуть, т. е. способствуют разрушению тела (рис. 70).

Явление облегчения механической обработки твердого тела под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ получило название *адсорбционного понижения твердости* или *эффекта Ребиндера**, а вещества, снижающие прочность материалов, называются *понижителями твердости*.

Вопросы для повторения

1. Что такое адсорбция и абсорбция?
2. Какие факторы влияют на адсорбцию газов твердыми адсорбентами? Что такое изотерма адсорбции?
3. Какие положения лежат в основе теории мономолекулярной адсорбции?
4. Чем отличается адсорбция паров на пористых адсорбентах от адсорбции газов?
5. Как влияет на молекулярную адсорбцию из растворов природа растворителя, адсорбента, растворенного вещества?
6. Какое строение имеют дифильные молекулы?
7. От чего зависит преимущественная адсорбция одного из ионов электролита на твердом теле?
8. В чем особенность обменной адсорбции? Что такое иониты?
9. В чем сущность хроматографического метода анализа?
10. Какие вещества называются поверхностно-активными?
11. Как изменяется поверхностная активность от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ?
12. Что такое гидрофильная и гидрофобная поверхность? Как можно придать поверхности способность смачиваться водой (бензолом)?

* Ребиндер Петр Александрович (1898—1972), советский физико-химик, академик. Лауреат Государственной премии, Герой Социалистического труда.

§ 1. Дисперсные системы

При измельчении одного вещества, находящегося, например, в твердом состоянии, в другом, жидком или газообразном, можно получать частицы твердого вещества все меньшего и меньшего размера, распределенные в жидкости или газе. Процесс дробления одного вещества в другом называется *диспергированием*, а полученные в результате гетерогенные системы, состоящие из частиц одного вещества, распределенных в однородной среде другого, называются *дисперсными* системами*. При уменьшении размеров частиц возрастает характерная для всяких гетерогенных систем удельная поверхность, т. е. поверхность, приходящаяся на единицу объема диспергируемого вещества.

В табл. 10 показано изменение удельной поверхности $S_{уд}$ 1 см³ вещества при дроблении его на частицы (кубики) меньшего размера.

С уменьшением размеров частиц и, следовательно, с увеличением удельной поверхности, изменяются некоторые свойства дисперсных систем.

Дисперсные системы с частицами размером порядка 10⁻² см относят к грубодисперсным системам (рис. 71). Такие частицы различимы визуально и, если они распределены в жидкости или газе, то постепенно оседают или всплывают. Системы с частицами размером 10⁻³—10⁻⁴ см называются микрогетерогенными. Частицы таких систем видны только в микроскоп, в газовой или жидкой среде они также оседают или всплывают.

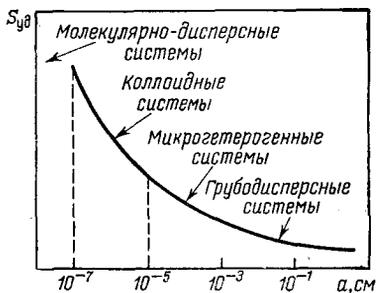
Таблица 10. Изменение удельной поверхности при дроблении 1 см³ вещества

Длина грани кубика, см	Число кубиков	Удельная поверхность, см ²
1	1	6
1·10 ⁻¹ (1 мм)	1·10 ³	60
1·10 ⁻²	1·10 ⁶	6·10 ³
1·10 ⁻³ (0,1 мкм)	1·10 ¹⁵	6·10 ⁶ (60 м ²)
1·10 ⁻⁷ (1 нм)	1·10 ²¹	6·10 ⁷ (6000 м ²)

* Dispersus (лат.) — рассеянный, рассыпанный.

Рис. 71. Зависимость удельной поверхности системы от размера частиц.

a — поперечный размер частицы.



При переходе к гетерогенным системам с частицами размером 10^{-5} — 10^{-7} см свойства дисперсных систем резко изменяются. Частицы их уже не видны в обычном микроскопе, так как они меньше длины волны видимого света. Для этих систем

при сохранении гетерогенности характерно распределение частиц по всему объему. Такие системы получили название коллоидных.

Частицы коллоидных систем состоят из большого числа молекул и являются отдельной фазой. Молекулы среды, в которой распределены коллоидные частицы, образуют другую фазу. Следовательно, всякая коллоидная система является гетерогенной и многофазной (как минимум двухфазной). Условием ее существования является нерастворимость вещества одной фазы в другой.

Фазу, состоящую из частиц раздробленного вещества, принято называть *дисперсной фазой*, а среду, в которой распределены частицы — *дисперсионной средой*. Степень раздробленности дисперсной системы может быть охарактеризована или поперечным размером частиц a , или обратной величиной $1/a$, называемой *дисперсностью*. Чем меньше размеры частиц, тем больше дисперсность и больше удельная поверхность системы.

Молекулы вещества дисперсной фазы, находящиеся на поверхности коллоидных частиц, обладают потенциальной энергией и с увеличением дисперсности, а значит с увеличением удельной поверхности, возрастает и поверхностная энергия системы, ее изоэнтальпийно-изотермический потенциал. Из термодинамики же известно, что все системы, обладающие избыточной поверхностной энергией, неустойчивы. Следовательно, коллоидные системы, обладающие большой удельной поверхностью и большой поверхностной энергией, являются принципиально неустойчивыми системами. Они всегда стремятся к самопроизвольному уменьшению межфазной поверхности, т. е. к снижению дисперсности. Свойство коллоидных систем увеличивать размер частиц путем их агрегации называется *агрегативной неустойчивостью*.

Дисперсные системы, в которых частицы сохраняют постоянный размер, считаются агрегативно устойчивыми. Понятие об агрегативной устойчивости (неустойчивости) дисперсных систем было дано Н. П. Песковым.

Свойства дисперсных систем и основные закономерности, которым они подчиняются, изучаются в разделе физической химии, выделившемся в самостоятельную науку — *коллоидную химию*. Коллоидная химия — это наука о свойствах гетерогенных высокодисперсных систем и о протекающих в них процессах. Тер-

мин «коллоидная химия» несколько условен, так как кроме свойств типичных коллоидных систем коллоидная химия изучает свойства микрогетерогенных и грубодисперсных систем, а также свойства истинных растворов высокомолекулярных соединений.

§ 2. Классификация дисперсных систем

Помимо классификации дисперсных систем по размерам частиц существует классификация по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл. 11).

Дисперсные системы с частицами коллоидных размеров принято называть *золями*. Системы с газовой дисперсионной средой, независимо от природы газа, называют *аэрозолями*. Системы с жидкой дисперсионной средой — *лиозолями*. В зависимости от природы жидкости лиозоли делят на гидрозоли, бензозоли и т. п.

§ 3. Получение коллоидных систем. Коллоидное состояние

По размеру частиц золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами — порошками, суспензиями, эмульсиями. Поэтому все методы получения коллоидных систем можно разбить на две основные группы: 1) методы диспергирования — дробление крупных частиц грубодисперсных систем до коллоидной дисперсности; 2) методы конденсации — соединение атомов, ионов или молекул в более крупные частицы (агрегаты) коллоидных размеров:

истинный раствор (размер частиц 10^{-8} см)	→ коллоидный раствор (размер частиц 10^{-5} — 10^{-7} см)	← порошки, суспензии, эмульсии (размер частиц $>10^{-5}$ см)
Методы конденсации		Методы диспергирования

Таблица 11. Классификация дисперсных систем

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название системы
Газ	Газ	(Коллоидная система невозможна)
Жидкость	Газ	Туманы
Твердое тело	Газ	Дымы, пыли
Газ	Жидкость	Пены
Жидкость	Жидкость	Эмульсии
Твердое тело	Жидкость	Суспензии, коллоидные растворы (лиозоли)
Газ	Твердое тело	Твердые пены
Жидкость	Твердое тело	Твердые эмульсии
Твердое тело	Твердое тело	Сплавы, твердые золи

Основные условия получения коллоидных систем, независимо от применяемых методов, следующие:

1) нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде; 2) достижение коллоидной дисперсности (10^{-5} — 10^{-7} см) частицами дисперсной фазы; 3) наличие в системе, в которой образуются частицы дисперсной фазы, третьего компонента — стабилизатора, которые сообщают коллоидной системе агрегативную устойчивость. Ими могут быть вещества или специально вводимые в дисперсионную среду (электролиты, поверхностно-активные вещества), или продукты взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой. Стабилизаторы создают вокруг коллоидных частиц адсорбционный защитный слой, предохраняющий их от агрегирования.

При соблюдении всех условий синтеза коллоидных систем любое вещество можно получить в коллоидном состоянии. Например, хлорид натрия можно получить в коллоидном состоянии при диспергировании его в бензоле, в котором он не растворяется и не дает истинного раствора. Сера хорошо растворяется в этиловом спирте, образуя истинный раствор, в воде же она может давать только коллоидный раствор, так как в ней она не растворяется.

Коллоидное состояние характеризуется следующими основными признаками: определенной дисперсностью, размеры частиц дисперсной фазы лежат в пределах от 10^{-7} до 10^{-5} см; гетерогенностью, всякий коллоидный раствор является многофазной (в простейшем случае двухфазной) системой и многокомпонентностью, обычно число компонентов, составляющих коллоидную систему, равно двум или больше.

Методы диспергирования. Наиболее распространенным является механическое диспергирование, при котором крупные частицы суспензии, эмульсий или порошков раздавливаются, дробятся или истираются до коллоидной дисперсности. Диспергирование твердых тел в жидкой среде всегда более эффективно, чем дробление «сухое», так как жидкости, смачивающие твердое тело, снижают его прочность при механической обработке. Наличие в жидкости поверхностно-активных веществ или электролитов еще в большей степени способствует диспергированию (эффект Ребиндера). В лабораторных и промышленных условиях механическое диспергирование проводят на мельницах или дробилках различных типов. Для более тонкого измельчения применяют специальные коллоидные мельницы.

К методам механического диспергирования относится также дробление под действием ультразвука. Таким путем можно получить органоэолы легкоплавких металлов, гидрозолы серы, графита, различных полимеров.

Следует иметь в виду, что методами механического диспергирования даже в присутствии стабилизатора можно получать дисперсные системы только с частицами размером не более 1 мкм (10^{-4} см).

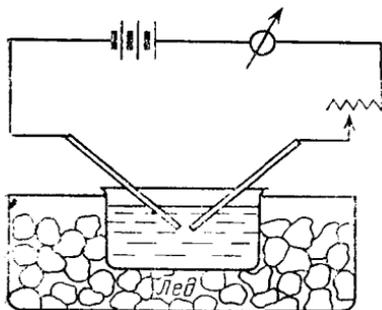


Рис. 72. Схема прибора для электрического диспергирования.

Метод электрического диспергирования основан на образовании вольтовой дуги между электродами из распыляемого металла, помещенными в охлаждаемую воду (рис. 72). Этот метод относят к методам диспергирования условно, так как при температуре вольтовой

дуги металлы испаряются, а затем пары конденсируются в холодной жидкости.

Также условно к методам диспергирования относят метод пептизации. Он заключается в том, что к свежеприготовленному рыхлому осадку диспергируемого вещества прибавляют раствор электролита (стабилизатора), благодаря действию которого частицы осадка отделяются друг от друга и переходят во взвешенное состояние, образуя золь. В принципе, процесса дробления в этом методе нет, так как частицы осадка уже должны иметь коллоидную дисперсность, а прибавленный электролит — стабилизатор только придает системе агрегативную устойчивость. Таким методом, например, можно получить красно-коричневый гидрозоль гидроксида железа. Для этого сначала выделяют осадок гидроксида железа, тщательно его промывают, затем переносят в колбу с дистиллированной водой, куда добавляют немного раствора хлорида железа (III). Через некоторое время осадок исчезнет, перейдя в состояние золя.

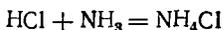
Методы конденсации. К этой группе методов относят получение золь конденсацией паров, заменой растворителя и с помощью различных химических реакций.

Наиболее наглядным примером получения золь конденсацией пара является образование тумана (дыма). При понижении температуры давления пара может стать выше его равновесного давления над жидкостью (или над твердым телом). Тогда в газовой фазе образуются крупные агрегаты молекул в виде капелек жидкости (туман) или твердых частиц (дым). Так, например, получают маскировочный дым при охлаждении паров P_2O_5 .

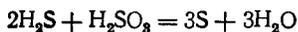
Метод замены растворителя состоит в том, что к истинному раствору какого-либо вещества добавляют в большом объеме другую жидкость, являющуюся для этого вещества плохим растворителем, на хорошо смешивающуюся с исходным растворителем. Например, если к истинному раствору серы в этиловом спирте прибавить много воды, то молекулы серы будут образовывать агрегаты — частицы дисперсной фазы золя серы, так как сера плохо растворяется в водно-спиртовой смеси. Образованием золь объясняется помутнение одеколona и духов при введении в них воды.

Коллоидные системы можно получить в результате химических реакций почти всех известных типов: реакций обмена, окислительно-восстановительных, гидролиза и др. Обязательными условиями получения коллоидных систем в этом случае является образование трудно растворимого вещества, низкая концентрация реагирующих веществ и, для реакции между растворенными веществами, избыток одного из реагентов, который необходим как стабилизатор коллоидной системы.

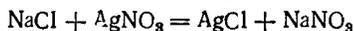
Одним из примеров получения коллоидной системы является реакция между газообразным хлористым водородом и аммиаком:



В результате образуется белый аэрозоль хлорида аммония. При окислении сероводорода сернистой кислотой образуется бледно-голубой гидрозоль серы:



Примером получения золя посредством реакции обмена является синтез золя хлорида серебра смешиванием очень разбавленных растворов хлорида натрия и нитрата серебра:



При этом одно из исходных веществ должно быть взято в избытке и быть стабилизатором получаемого гидрозоля. Если это правило не будет соблюдено и вещества будут взяты в эквивалентных количествах, то золь не получится и хлорид серебра выпадет в виде осадка. Осадок хлорида серебра образуется и при смешивании концентрированных растворов.

§ 4. Очистка коллоидных систем

В золях очень часто содержатся различные примеси, обычно электролиты. Так, при получении золя хлорида серебра в результате взаимодействием нитрата серебра и хлорида натрия в растворе образуется электролит — нитрат натрия. При получении золя гидроксида железа путем гидролиза FeCl_3 в растворе появляется хлористоводородная кислота. Для очистки зольей от примесей низкомолекулярных веществ применяют диализ или электродиализ.

Диализ основан на способности молекул малых размеров или ионов проходить через полупроницаемые пленки (мембраны). Крупные же частицы зольей через такие пленки пройти не могут. Разнообразные по конструкции приборы, применяемые для диализа, называются диализаторами. Простейший диализатор, предложенный Грэмом*, состоит из двух сосудов (рис. 73а). Дно одного из сосудов затянато полупроницаемой пленкой. В нем нахо-

* Грэм Томас (1805—1869), английский химик, один из основателей коллоидной химии.

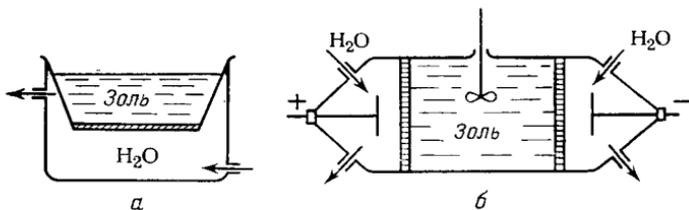


Рис. 73. Схемы диализатора Грэма (а) и электродиализатора (б).

дится коллоидный раствор. В другой сосуд наливается дистиллированная вода.

Обычно диализ идет очень медленно и для его ускорения в тех случаях, когда примесями являются электролиты, применяют электродиализ. Электродиализатор состоит из трех камер, отделенных друг от друга полупроницаемыми перегородками (рис. 73б). В боковых камерах установлены электроды. В среднюю камеру заливают очищаемый золь, который в процессе диализа перемешивают мешалкой. Под действием электрического поля ионы электролита, содержащегося в золе, проходят через полупроницаемые перегородки и уносятся потоком воды.

Электродиализ находит промышленное применение. Так, этим методом удаляют соли из молочной сыворотки. Такая очищенная от солей сыворотка, содержащая большое количество лактозы и белков, используется для получения продуктов диетического питания.

Для отделения дисперсной фазы золь от дисперсионной среды с содержащимися в ней низкомолекулярными веществами применяют ультрафильтрацию. Она заключается в фильтровании золь под давлением через особые пленки — ультрафильтры, способные задерживать частицы коллоидных размеров. В качестве ультрафильтров используют пленки коллодия — раствора нитрата целлюлозы или обычный целлофан.

§ 5. Оптические свойства коллоидных систем

При прохождении света через дисперсную систему он может поглощаться, отражаться или рассеиваться частицами. Поглощение света — это явление избирательное. Одни вещества полностью поглощают свет, другие поглощают только лучи определенной части спектра. Это явление не является характерным только для коллоидных систем, оно свойственно вообще любым дисперсным системам.

Отражение света поверхностью частиц возможно только в грубодисперсных системах (суспензиях, эмульсиях). Размеры частиц таких систем значительно больше, чем длина волны видимого света. Отражение света проявляется в мутности таких дисперсных систем как в проходящем свете, так и при боковом их освещении.

Для типичных коллоидных систем наиболее характерным оп-

тическим свойством является рассеяние света во всех направлениях. Частицы коллоидной дисперсности меньше длины полуволны света и поэтому рассеяние света обусловлено не отражением света от поверхности частиц, а его дифракцией. Рассеяние света было исследовано Тиндалем*, который обнаружил, что при освещении коллоидного раствора ярким световым пучком путь его виден при наблюдении сбоку в виде светящейся полосы (конус Тиндала). Это свечение было названо *опалесценцией***.

Теоретическое обоснование светорассеяния было сделано Рэле-ем***, который вывел уравнение интенсивности рассеянного света:

$$I = 24\pi I_0 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \cdot \frac{v v^2}{\lambda^4} \quad (\text{VII.1})$$

I — интенсивность света, рассеянного единицей объема золя; I_0 — интенсивность падающего света; n_1, n_2 — показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; v — частичная (или численная) концентрация, т. е. число частиц в единице объема; v — объем одной частицы; λ — длина световой волны.

Уравнение Рэля применимо для частиц, размер которых составляет не более 0,1 длины световой волны, т. е. для частиц не больше 40—70 нм. Согласно этому уравнению интенсивность рассеянного света возрастает с увеличением разности между показателями преломления n_1 и n_2 . Из этого же уравнения видно, что интенсивность рассеяния света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны. Если падающий свет полихроматичен (белый), то рассеянный свет должен быть богаче короткими волнами, т. е. при боковом освещении бесцветные коллоидные растворы должны иметь синеватую окраску. В проходящем же свете они должны иметь красноватый цвет.

На лучшем рассеянии лучей коротковолновой части спектра основано применение ламп синего света для светомаскировки и красного света для сигналов опасности. Синие лучи при прохождении через слой воздуха, содержащий частицы пыли, дыма или тумана, полностью рассеиваются, красные же лучи рассеиваются в значительно меньшей степени и красный сигнал виден на большее расстояние.

§ 6. Ультрамикроскопия коллоидных систем

Коллоидные частицы по размерам меньше, чем длина полу- волн видимого света и поэтому их нельзя увидеть даже в самый лучший оптический микроскоп. В 1903 г. Зигмонди и Зидентопф****

* Тиндаль Джон (1820—1893), английский физик.

** От «опал» — название минерала молочно-голубоватой или желтовато-белой окраски.

*** Рэлей Джон Уильям (1842—1919), английский физик.

**** Зигмонди Рихард (1865—1929), австрийский ученый, специалист в области коллоидной химии. Лауреат Нобелевской премии (1925). Зидентопф Генри Фридрих (1872—1940), австрийский ученый, специалист в области микроскопии.

предложили новый прибор — ультрамикроскоп, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном микроскопе. При освещении коллоидного раствора сбоку ярким и тонким лучом света рассеянный отдельными коллоидными частицами свет виден в микроскопе как светящиеся точки на темном фоне. Для того, чтобы отдельные частицы были ясно видимы, необходимо применять очень сильный источник света. Концентрация золя должна быть очень мала, иначе в микроскопе будет видна сплошная светящаяся полоса, а не отдельные точки.

Прямыми наблюдениями с помощью ультрамикроскопа нельзя определить размер частиц, но можно подсчитать число частиц ν в единице объема. Зная плотность вещества частиц ρ и массовую концентрацию золя c находят объем частицы v . Для частиц сферической формы

$$v = \frac{c}{\rho} = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (\text{VII.2})$$

где r — средний радиус частиц.

§ 7. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

К молекулярно-кинетическим свойствам относят свойства, которые обусловлены тепловым движением частиц. Это такие свойства, как диффузия, осмотическое давление, распределение частиц по высоте (гипсометрическое распределение). В коллоидных системах эти свойства определяются движением частиц дисперсной фазы — броуновским* движением.

Современная теория броуновского движения, созданная Эйнштейном и Смолуховским** считает, что оно имеет молекулярно-кинетическую природу, т. е. является следствием теплового движения молекул дисперсионной среды. Если частица дисперсной фазы достаточно мала, то вследствие ударов, наносимых ей молекулами среды со всех сторон, она будет перемещаться в разных направлениях. Число ударов, которые испытывает частица со стороны молекул, огромно и поэтому частица, перемещаясь, все время меняет свое направление и скорость. Путь частицы измерить невозможно и обычно определяют расстояние, на которое она смещается в единицу времени. Для количественных расчетов берут не само смещение, а его проекцию Δx (рис. 74).

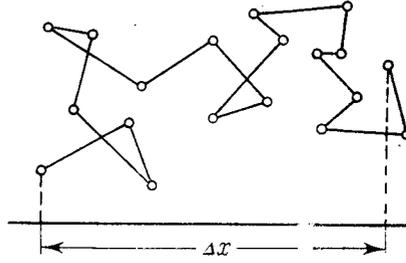
На основании молекулярно-кинетических представлений о природе броуновского движения Эйнштейн и Смолуховский вывели

* Броун Роберт (1773—1858), английский ботаник. В 1827 г. обнаружил беспорядочное движение цветочной пыльцы в воде.

** Эйнштейн Альберт (1879—1955), крупнейший физик. Лауреат Нобелевской премии (1921).

Смолуховский Мариан (1872—1917), польский физик.

Рис. 74. Схема броуновского движения частицы.



следующее уравнение:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{\tau}{3\pi\eta r}} \quad (\text{VII.3})$$

где $\overline{\Delta x}$ — средний квадратичный сдвиг (смещение) частицы за время τ ; N_A — число Авогадро; η — вязкость дисперсионной среды; r — радиус частиц дисперсионной фазы.

Средний квадратичный сдвиг вычисляется по уравнению:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \dots + \Delta x_n^2}{n}}$$

где Δx_1 ; $\Delta x_2 \dots$ — отдельные проекции смещения; n — число таких проекций, взятых для расчета.

Уравнение Эйнштейна — Смолуховского неоднократно проверялось и экспериментально была доказана его правильность. В основе же теории броуновского движения, принятой Эйнштейном и Смолуховским при выводе уравнения, лежали молекулярно-кинетические представления. Следовательно, установление правильности уравнения броуновского движения явилось одним из доказательств правильности молекулярно-кинетических представлений в целом, т. е. подтверждением реального существования молекул.

Броуновское движение является причиной диффузии частиц в коллоидных системах. Диффузия — самопроизвольное выравнивание концентраций — наблюдается в любых дисперсных системах, частицы которых находятся в движении. Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций и температуре, обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды и размеру диффундирующих частиц. В коллоидных системах, частицы которых имеют размеры порядка 10^{-7} — 10^{-5} см, т. е. значительно больше молекул обычных низкомолекулярных веществ, скорость диффузии очень невелика и значительно меньше, чем скорость диффузии в молекулярных или ионных растворах.

Коллоидные растворы отличаются от истинных очень маленьким осмотическим давлением. По Вант-Гоффу осмотическое давление определяется уравнением

$$\pi = cRT$$

где c — число молей вещества в 1 л раствора.

Это уравнение можно записать и так:

$$\pi = \frac{m_0}{M} RT$$

где m_0 — масса вещества, растворенного в 1 л, которую можно представить как $m_0 = m\nu$; m — масса одной частицы; ν — частичная концентрация; M — масса 1 моля растворенного вещества.

Масса 1 моля растворенного вещества M равна произведению mN_A . Тогда

$$\pi = \nu \frac{RT}{N_A} \quad (\text{VII.4})$$

Следовательно, осмотическое давление зависит только от числа частиц в единице объема раствора и не зависит от природы и размера частиц. При одинаковой массовой концентрации частичная концентрация коллоидных растворов всегда меньше, чем у растворов истинных, поэтому и осмотическое давление коллоидных растворов должно быть очень небольшим.

Для двух коллоидных растворов с одинаковой массовой концентрацией, исходя из уравнения (VII.4), можно написать:

$$\pi_1/\pi_2 = \nu_1/\nu_2 \quad (\text{VII.5})$$

Если принять, что коллоидные частицы имеют форму шара, то масса одной частицы равна:

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$$

где r — радиус частицы; ρ — плотность вещества дисперсной фазы.

Тогда частичная концентрация составит:

$$\nu = \frac{m_0}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}$$

Подставляя значения частичных концентраций в уравнение (VII.5), получим:

$$\pi_1/\pi_2 = r_2^3/r_1^3 \quad (\text{VII.6})$$

Осмотическое давление коллоидного раствора обратно пропорционально кубу радиуса частиц дисперсной фазы. Этим объясняется не только малое осмотическое давление коллоидных систем, но и его непостоянство. В коллоидных системах очень легко идет агрегация (или дезагрегация) частиц, размер их увеличивается (или уменьшается), соответственно изменяется и осмотическое давление.

§ 8. Седиментационное равновесие

На коллоидные частицы, распределенные в дисперсионной среде, действуют в противоположных направлениях две силы. Под действием силы тяжести частицы стремятся осесть на дно — се-

диментировать*. Силы диффузии, наоборот, стремятся распределить частицы равномерно по всему объему системы. В результате в системе установится определенное равновесное распределение частиц по высоте — *седиментационное равновесие*.

Для газов распределение молекул по высоте подчиняется гипсометрическому закону Лапласа**

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Mg}{RT} h \quad (\text{VII.7})$$

где p_0 — давление газа на начальном уровне; p — давление газа на высоте h ; M — масса 1 моля газа.

Поскольку давление газа пропорционально числу молекул в единице объема, а $M = mN_A$, то применительно к коллоидным системам гипсометрический закон можно записать в следующем виде:

$$\ln \frac{v_0}{v} = \frac{mN_A g}{RT} h \quad (\text{VII.8})$$

где v_0 и v — частичная концентрация на начальном уровне и на высоте h ; m — масса одной частицы.

Равновесное распределение в коллоидных системах, особенно высокодисперсных, достигается очень медленно, его легко нарушают сотрясения, толчки, конвекционные потоки.

Способность дисперсных систем сохранять определенное распределение частиц по объему называется *седиментационной* или *кинетической устойчивостью*. Грубодисперсные системы кинетически неустойчивы, их частицы оседают под действием силы тяжести. Молекулярные системы (газы, растворы) обладают очень высокой кинетической устойчивостью. Кинетическая устойчивость коллоидных систем зависит от размеров их частиц: чем меньше размер частиц, тем более кинетически устойчив коллоидный раствор.

Вопросы для повторения

1. Что такое дисперсная система? Как изменяется удельная поверхность дисперсной системы с уменьшением размера частиц?
2. Как классифицируются дисперсные системы в зависимости от размера частиц и агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды?
3. Что такое агрегативно и кинетически устойчивые системы?
4. Какими методами получают коллоидные системы?
5. Как освобождают коллоидные растворы от примесей электролитов?
6. Каким физическим явлением обусловлена опалесценция золей?
7. Что такое броуновское движение и какова его природа?
8. От чего зависит средний квадратичный сдвиг частиц при броуновском движении?
9. Как связано осмотическое давление золей с размером коллоидных частиц?
10. По какому закону распределяются коллоидные частицы по высоте?

* sedimentum (лат.) — осадок.

** Лаплас Пьер Симон (1749—1827), французский математик и физик.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТАБИЛИЗАЦИЯ
И КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ****§ 1. Электрокинетические явления**

Многочисленные исследования поведения коллоидных систем (в частности, гидрозолей) в электрическом поле показали, что коллоидные частицы перемещаются с постоянной скоростью к одному из электродов. Впервые это явление было обнаружено в 1807 г. Рейссом* для частичек суспензии глины, но впоследствии наблюдалось и при изучении типичных золей. Явление переноса частиц дисперсной фазы в электрическом поле получило название *электрофореза* или *катафореза*. Рейсс наблюдал также движение жидкости в капиллярно-пористых телах под влиянием внешнего электрического поля. Капиллярно-пористым телом в опытах Рейсса был кварцевый песок, находящийся в нижней части U-образной трубки (рис. 75). В воду, заполняющую всю трубку, опускали электроды. При пропускании электрического постоянного тока в колене трубки с отрицательным электродом вода поднималась до определенного уровня, а в другом колене уровень воды снижался. Если рассматривать кварцевый песок как неподвижную дисперсную фазу, то под действием электрического поля в данном случае перемещается дисперсионная среда. Движение жидкой дисперсионной среды в электрическом поле получило название *электроосмоса*.

Оба эти явления получили общее название *электрокинетических явлений*, поскольку для них характерно движение частиц и жидкости при приложении разности потенциалов.

Электрокинетические явления находят большое практическое применение. Электрофорез применяется для осаждения частиц из золей, суспензий или эмульсий на металлические поверхности. Так получают прочные и красивые окрашенные поверхности при электрофоретическом осаждении красок и лаков, электроизоляционные резиновые пленки при осаждении частиц каучука из его водных дисперсий (латексов), пленки оксидов щелочноземельных металлов на вольфрамовых нитях радиоламп. Очень перспективным является электрофоретическое осаждение тонких пленок полупроводниковых материалов на твердую основу.

Электроосмос может быть использован для ускорения обезвреживания капиллярно-пористых тел. Например, для проведения

* Рейсс Фердинанд Фридрихович (1778—1852), профессор Московского университета (1804—1832).

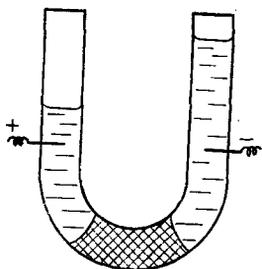


Рис. 75. Схема опыта Рейсса по электроосмосу.

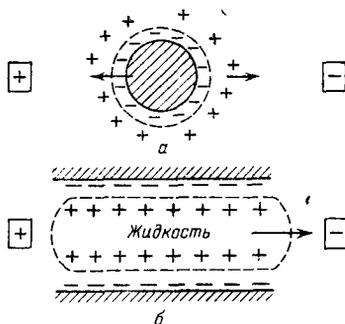


Рис. 76. Схема движения твердых частиц при электрофорезе (а) и жидкости при электроосмосе (б).

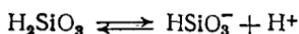
различных земляных работ часто необходимо предварительно удалить избыточную воду. Для этого в землю вбивают перфорированные трубы — иглофильтры, которые присоединяют к источнику постоянного тока. Прохождение тока через мокрую землю — капиллярно-пористое тело — вызывает электроосмос, вода перемещается к иглофильтрам (катодам), из которых ее затем откачивают насосом. Электроосмосом можно предварительно перед высушиванием удалять избыточную воду из различных осадков. Применение электроосмоса при фильтровании значительно ускоряет этот процесс. Применяемые для обезвоживания под давлением фильтр-прессы, если в них используется электроосмос, называются электроосмотическими фильтр-прессами.

Электрокинетические явления можно объяснить существованием на поверхности дисперсной фазы двойного электрического слоя, возникновением между дисперсной фазой и дисперсионной средой разности потенциалов. Если дисперсная фаза несет заряды одного знака, а жидкая среда имеет противоположные по знаку заряды, то под действием внешнего электрического поля эти фазы приходят в движение относительно друг друга. Например, частица дисперсной фазы, заряженная отрицательно, в электрическом поле перемещается к аноду (рис. 76а). Разность потенциалов, приложенная к капилляру с жидкостью (рис. 76б), заставит положительные заряды вместе с жидкостью перемещаться к катоду.

§ 2. Строение двойного электрического слоя

Двойной электрический слой может возникать на поверхности твердого тела или в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в растворе (см гл. VI § 6), или при диссоциации поверхностных молекул вещества твердой фазы. Примером двойного электрического слоя, образованного в результате диссоциации, является ионный слой частиц

гидрозоля диоксида кремния. Поверхностные молекулы диоксида кремния, взаимодействуя с водой, дают кремневую кислоту, которая диссоциирует:



Крупные и малоподвижные анионы HSiO_3^- остаются на поверхности твердой фазы, а ионы водорода переходят в жидкую фазу.

В общем случае двойной электрический слой состоит из ионов, достаточно прочно связанных с твердой фазой — *потенциалопределяющих ионов* — и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов, которые находятся в жидкой фазе — *противоионов*. Между твердой фазой и жидкостью возникает разность потенциалов — *термодинамический потенциал*, определяемый плотностью зарядов потенциалопределяющих ионов на единице поверхности.

Если потенциалопределяющие ионы прочно фиксированы на поверхности твердой фазы, то распределение противоионов жидкой фазы определяется двумя противоположными силами. Молекулярное тепловое движение стремится распределить противоионы по объему раствора равномерно, электростатические же силы притягивают противоионы к поверхности твердой фазы. В результате действия этих двух сил — теплового движения и электростатического притяжения — устанавливается равновесное диффузионное распределение противоионов и концентрация их уменьшается по мере удаления от поверхности раздела фаз. Помимо действия на слой противоионов двух сил, необходимо учесть возможность адсорбционного взаимодействия противоионов с поверхностью твердой фазы. Действие адсорбционных сил, в отличие от электростатических, очень быстро уменьшается с расстоянием и поэтому проявляется только у самой поверхности твердого тела на расстояниях, соизмеримых с размерами ионов. Слой противоионов, частицы которого притягиваются к поверхности не только электростатическими силами, но и силами адсорбционными, называется *адсорбционным слоем противоионов*. Толщина его очень невелика и измеряется несколькими ионными диаметрами.

Следует иметь в виду, что при движении твердой и жидкой фаз относительно друг друга, скольжение происходит не непосредственно по поверхности твердого тела, а на некотором расстоянии от него, за пределами адсорбционного слоя. Поэтому противоионы, на

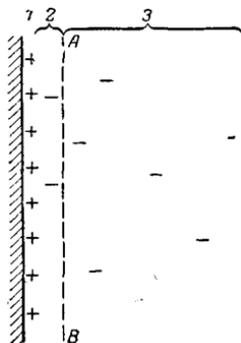


Рис. 77. Строение двойного электрического слоя:
1 — потенциалопределяющие ионы; 2 — адсорбционный слой противоионов; 3 — диффузный слой противоионов; AB — плоскость скольжения.

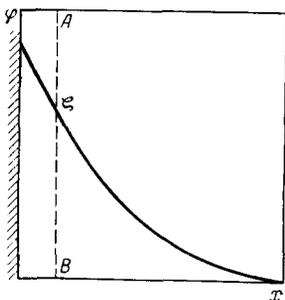


Рис. 78. Зависимость потенциала двойного электрического слоя от расстояния x от поверхности твердой фазы.

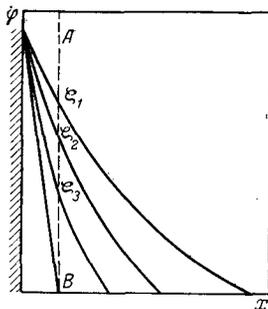


Рис. 79. Кривые снижения ϕ -потенциала при сжатии диффузного слоя.

ходящиеся в адсорбционном слое, будут всегда неподвижны относительно твердой фазы.

Строение двойного электрического слоя можно представить в виде следующей схемы (рис. 77). На поверхности твердой фазы находятся потенциалопределяющие ионы I . Противоионы распределяются между двумя слоями: часть противоионов входит в адсорбционный слой 2, толщина его очень невелика и противоионы распределяются в нем в плоскости параллельной поверхности твердой фазы, другая часть противоионов образует *диффузный слой 3* с закономерно убывающей концентрацией ионов.

Потенциалопределяющие ионы создают поверхностный заряд; противоположный по знаку заряд сосредоточен в жидкой фазе. Разность потенциалов между твердой фазой и раствором — термодинамический потенциал — имеет какое-то определенное значение ϕ . По мере удаления от поверхности твердой фазы термодинамический потенциал уменьшается. В адсорбционном слое он уменьшается по прямой (рис. 78), как в плоском конденсаторе. В диффузном же слое снижение потенциала происходит по кривой, так как противоионы в нем распределены неравномерно.

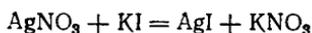
Наибольший интерес представляет потенциал на границе скольжения AB . При движении частицы дисперсной фазы в электрическом поле (электрофорезе) часть жидкости вместе с адсорбционным слоем противоионов перемещается вместе с ней. Потенциал на границе скольжения определяет скорость перемещения фаз при наложении электрического поля, т. е. является причиной всех электрокинетических явлений. Этот потенциал получил название *электрокинетического потенциала* или ξ -потенциала (*дзета-потенциала*). Электрокинетический потенциал является частью термодинамического потенциала и поэтому всегда меньше его. Значение его определяется числом противоионов диффузного слоя. Если по каким-либо причинам диффузный слой сжимается, то часть ионов из него переходит за границу скольжения в слой адсорбционный. Термодинамический потенциал (ϕ) при этом не

изменится, а электрокинетический уменьшается (рис. 79). Чем меньше толщина диффузного слоя, тем больше противоионов этого слоя перейдет за границу скольжения и тем меньше значение электрокинетического потенциала.

§ 3. Строение мицеллы гидрозоля

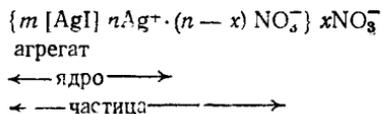
Любая коллоидная система, в том числе и гидрозоль, состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды. В гидрозолях дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой — твердые частицы коллоидной дисперсности — *мицеллы*. Основную часть мицеллы составляет агрегат, состоящий из большого числа атомов, ионов или молекул нерастворимого в воде вещества и имеющий кристаллическое строение. На поверхности твердого кристаллического агрегата фиксируются ионы стабилизатора, которые определяют знак и величину термодинамического потенциала (потенциалопределяющие ионы). Эта часть мицеллы называется ядром. Вокруг ядра располагается часть противоионов стабилизатора — адсорбционный слой. Ядро вместе с адсорбционным слоем противоионов составляет коллоидную частицу. Она всегда имеет заряд, соответствующий знаку заряда потенциалопределяющих ионов. Остальные противоионы образуют диффузный слой мицеллы.

Для примера рассмотрим строение мицеллы гидрозоля иодида серебра, полученного в результате реакции:



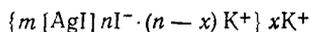
Устойчивый золь иодида серебра может быть получен только при соблюдении двух условий: растворы реагентов должны быть разбавленными и одно из реагирующих веществ берется в избытке. Предположим, что в избытке будет AgNO_3 . Тогда при образовании кристаллов AgI на их поверхности по правилу Фаянса — Пескова будут адсорбироваться ионы Ag^+ — потенциалопределяющие ионы. Ионы NO_3^- будут находиться и в адсорбционном слое противоионов, и в диффузном (рис. 80).

Строение мицеллы удобнее представить в виде формулы. Для золя AgI формула мицеллы пишется так:

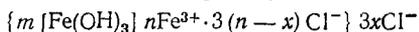


В этой формуле m — число молекул AgI , входящих в состав агрегата, n — число потенциалопределяющих ионов Ag^+ . Как правило $m \gg n$. Общее число противоионов NO_3^- тоже равно n , но часть из них $(n - x)$ входит в адсорбционный слой и находится вблизи ядра, а другая часть x — противоионы диффузного слоя.

Если стабилизатором этого золя будет не AgNO_3 , а KI , то тогда формула мицеллы запишется так:



Для гидрозоля гидроксида железа, полученного гидролизом FeCl_3 , можно написать такую формулу мицеллы:

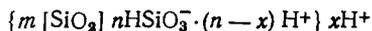


В целом мицелла электронейтральна и коэффициент 3 учитывает валентность ионов железа.

Примером золя, у которого стабилизатор образуется при взаимодействии вещества дисперсной фазы с дисперсионной средой, может быть гидрозоль диоксида кремния. На поверхности агрегата возможна такая реакция:



Метакремневая кислота и будет стабилизатором этого золя. Строение мицеллы гидрозоля диоксида кремния можно изобразить следующей формулой:



При электрофорезе под действием электрического поля к одному из электродов идут коллоидные частицы, к другому — ионы диффузного слоя. Скорость электрофореза определяется величиной заряда частицы, т. е. значением электрокинетического потенциала.

§ 4. Устойчивость коллоидных систем

При броуновском движении частицы коллоидных систем могут сталкиваться друг с другом и образовывать более крупные агрегаты. Таким образом в коллоидных системах всегда имеются реальные условия для нарушения агрегативной устойчивости.

В свою очередь нарушение агрегативной устойчивости может привести к появлению столь крупных частиц-агрегатов, что они уже не смогут распределяться по всему объему, т. е. система потеряет и кинетическую устойчивость. Потеря кинетической устойчивости приведет к разрушению золя, частицы его дисперсной фазы или будут оседать — *седиментировать*, или всплывать.

Известно, что типичные коллоидные системы характеризуются определенными размерами частиц и могут существовать без нарушения агрегативной устойчивости и разрушения довольно длительное время. Это, очевидно, говорит о том, что кроме сил, вызывающих слипание коллоидных частиц в крупные агрегаты, между частицами существуют также силы отталкивания. Они и определяют агрегативную устойчивость.

Для гидрозолей установлена связь между агрегативной устойчивостью и скоростью электрофореза. Чем золь более устойчив, тем у него выше скорость электрофореза. Электрофорез же обус-

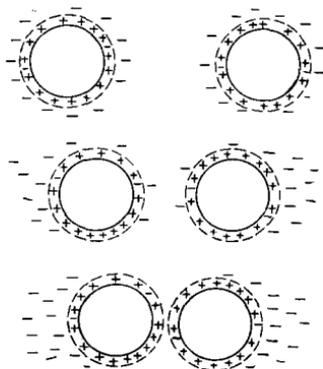
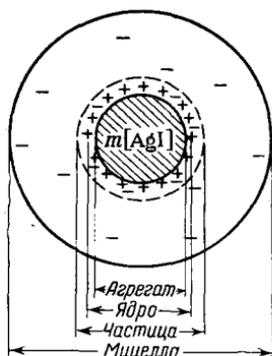


Рис. 80. Строение мицеллы золя иодида серебра. Ионы Ag^+ отмечены знаком +, ионы NO_3^- — знаком —.

Рис. 81. Схема перераспределения ионов диффузных слоев мицелл при их сближении.

ловлен существованием двойного ионного слоя мицеллы и скорость его пропорциональна электрокинетическому потенциалу. Следовательно, агрегативная устойчивость гидрозолей связана с двойным электрическим слоем и силы отталкивания, возникающие между мицеллами, имеют электростатическую природу.

При сближении двух мицелл сначала взаимодействуют ионы диффузных слоев (рис. 81). Так как они одноименно заряжены и достаточно подвижны, то, отталкиваясь друг от друга, диффузные слои будут деформироваться, «стекая» на противоположные стороны. При дальнейшем сближении мицеллы уже взаимодействуют друг с другом не диффузными слоями, а одноименно заряженными частицами, заряд которых равен электрокинетическому потенциалу. Чем больше электрокинетический потенциал, тем больше силы отталкивания и, следовательно, тем выше агрегативная устойчивость золя.

Однако электростатическое отталкивание — это не единственная причина агрегативной устойчивости золей. На поверхности коллоидных частиц благодаря взаимодействию поверхностных молекул дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды могут образовываться адсорбционно-сольватные оболочки. За короткое время столкновения частиц эти сольватные оболочки благодаря высокой вязкости и сопротивлению сдвигу не успевают «выдавиться» из зазора между частицами и тем препятствуют их контакту. Однако в большинстве случаев сольватация может служить лишь фактором, дополняющим действие электростатических сил.

§ 5. Коагуляция коллоидных растворов

Если в коллоидных растворах силы притяжения у сталкивающихся друг с другом частиц больше, чем силы электростатического отталкивания ионных слоев, то это вызовет соединение ча-

стиц в более крупные агрегаты, т. е. приведет к нарушению агрегативной устойчивости. Процесс слипания коллоидных частиц, образование более крупных агрегатов с последующей потерей коллоидной системы кинетической устойчивости называется *коагуляцией*.

Коагуляцию коллоидных растворов можно вызвать нагреванием, замораживанием, интенсивным перемешиванием, центрифугированием, добавлением различных электролитов. Все эти воздействия, различные по своей природе, или уменьшают силы отталкивания, или увеличивают силы притяжения. Так, при нагревании возрастает кинетическая энергия коллоидных частиц, увеличивается их скорость движения и силы электростатического отталкивания уже не могут препятствовать агрегированию мицелл.

Прибавление электролитов к коллоидному раствору приводит к снижению электрокинетического потенциала и, следовательно, к уменьшению сил отталкивания. Коагуляция коллоидных растворов электролитами подчиняется определенным закономерностям, которые можно объединить в следующие общие правила коагуляции электролитами.

1. Все электролиты вызывают коагуляцию коллоидных растворов при увеличении концентрации до некоторого значения. Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию коллоидного раствора, называется *порогом коагуляции*.

2. Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только его ион, который имеет заряд одноименный с зарядом противоположных мицелл.

3. Коагулирующая способность иона зависит от его валентности. Ионы высшей валентности вызывают коагуляцию при гораздо меньших концентрациях (более низких порогах коагуляции), чем ионы низшей валентности. Если принять коагулирующую способность одновалентного иона за единицу, то коагулирующая способность двухвалентного иона будет больше в несколько десятков раз, а трехвалентного — в несколько сот раз.

4. Коагулирующая способность ионов одинаковой валентности возрастает с увеличением радиуса иона. Ионы органических соединений всегда обладают более высокой коагулирующей способностью.

5. При увеличении концентрации электролита в растворе уменьшается электрокинетический потенциал и коагуляция наступает при его определенном значении — *критическом потенциале*. В большинстве случаев критический потенциал равен 0,03 В.

Различают два вида коагуляции коллоидных растворов электролитами — концентрационную и нейтрализационную коагуляцию.

Концентрационная коагуляция наблюдается при увеличении концентрации электролита, не вступающего в химическое взаимодействие с компонентами коллоидного раствора. Такие электролиты называются индифферентными; они не должны иметь ионов,

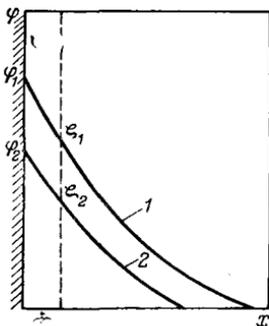


Рис. 82. Кривые снижения термодинамического потенциала в двойном электрическом слое до введения электролита (1) и после введения электролита (2).

(рис. 79). Такое состояние коллоидной системы называется *изоэлектрическим*.

С уменьшением электрокинетического потенциала агрегативная устойчивость коллоидного раствора снижается и при критическом значении ξ -потенциала начнется коагуляция. Термодинамический потенциал при этом не изменяется.

При нейтрализационной коагуляции ионы прибавляемого электролита нейтрализуют потенциалопределяющие ионы, уменьшается термодинамический потенциал и соответственно уменьшается и ξ -потенциал (рис. 82).

Коагуляционные процессы часто происходят в природе, их используют в различных технологических процессах. Например, известно, что такие крупные реки, как Волга, Нил, Дунай, при впадении в море образуют очень плодородную дельту. В речной воде всегда содержатся коллоидные частицы ила, глины или почвы. При смешивании речной воды с соленой морской водой начинается коагуляция этих частиц, а уменьшение скорости течения воды способствует оседанию агрегатов коллоидных частиц. Они оседают в устье рек, образуя мели и острова.

Коагуляцию широко используют при очистке воды, предназначенной для водопроводной сети. Для этого в воду добавляют сульфаты алюминия или железа, которые, являясь хорошими коагулянтами, кроме того, гидролизуются с образованием коллоидных растворов гидроксидов. Частицы этих зелей обычно имеют заряд, противоположный знаку заряда коллоидных частиц, присутствующих в воде. Золи разного знака заряда вызывают взаимно коагуляцию друг друга и осаждаются.

В сточных водах ряда производств содержатся коллоидные растворы (эмульсии) нефтепродуктов. Эти эмульсии разрушают обработкой сточных вод солями щелочноземельных металлов.

В сахарной промышленности коагуляционные процессы имеют важное значение при очистке сока сахарной свеклы — диффузионного сока. В состав диффузионного сока, помимо сахарозы и воды, входят и несахаристые вещества, часто в коллоидно-дисперсном состоянии. Для их удаления в диффузионный сок добав-

ляют 2,0—2,5% оксида кальция. При этом часть несхаров, входящихся в коллоидном состоянии коагулирует. Следующей стадией очистки является сатурация, т. е. введение в сок диоксида углерода. Оксид кальция превращается в нерастворимый карбонат кальция, на частицах которого идет адсорбация растворимых несхаров и красящих веществ.

§ 6*. Лиофильные коллоидные системы

Как уже было сказано выше, типичные коллоидные растворы могут быть получены только каким-либо искусственным путем с соблюдением ряда обязательных условий. Их агрегативная устойчивость обусловлена наличием ионного стабилизатора, образующего на поверхности дисперсной фазы двойной электрический слой. Любые причины, изменяющие строение ионных слоев мицелл, снижают агрегативную устойчивость коллоидных растворов.

Кроме коллоидных растворов, устойчивость которых определяется ионным стабилизатором, существуют коллоидные системы, стабильность которых обусловлена сольватацией частиц дисперсной фазы. Сольватная оболочка, образующаяся на поверхности частиц таких систем, благодаря своим упругим свойствам препятствует соединению (агрегации) частиц при их столкновении друг с другом. Коллоидные системы, частицы которых хорошо смачиваются дисперсионной средой, называются *лиофильными** (*гидрофильными*) *золями*. В отличие от них коллоидные растворы, частицы которых смачиваются плохо и агрегативная устойчивость которых определяется в основном ионным стабилизатором, являются *лиофобными* (*гидрофобными*) *золями*.

Лиофильные золи могут образовываться самопроизвольно. Так, многие глины самопроизвольно диспергируются в воде и дают стойкий коллоидный раствор. В некоторых органических растворителях парафины образуют не молекулярные растворы, а лиофильные золи. Две ограниченно смешивающиеся жидкости при температуре, близкой к критической температуре растворения, также могут диспергироваться друг в друге с образованием высокодисперсных эмульсий.

По сравнению с лиофобными золями лиофильные золи более агрегативно устойчивы. Если для коагуляции гидрофобного золя нужно очень незначительное количество электролита, то для коагуляции лиофильного золя, для разрушения сольватной (гидратной) оболочки концентрации электролита должна составлять порядка нескольких молей на литр.

Вопросы для повторения

1. Какие явления называются электрокинетическими? Приведите примеры практического использования этих явлений.
2. Какое строение имеет двойной электрический слой^{*} и чем отличаются друг от друга термодинамический и электрокинетический потенциалы?
3. Каково строение мицеллы и какие ее части движутся к электродам при электрофорезе?
4. Что является основной причиной агрегативной устойчивости зелей?
5. Что такое коагуляция и какие причины ее вызывают?
6. Какой ион электролита обладает коагулирующим действием и как коагулирующая способность связана с валентностью иона?
7. Есть ли взаимосвязь между порогом коагуляции и коагулирующим действием электролита?
8. Как изменяются термодинамический и электрокинетический потенциалы при концентрационной и нейтрализационной коагуляции?
9. Какое состояние золя называется изоэлектрическим?
10. Какое практическое значение коагуляционных процессов?
11. Чем различаются лиофильные и лиофобные дисперсные системы?

* Лиофильный (греч.) — любящий растворение, лиофобный (греч.) — боящийся растворения.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

§ 1. Свобододисперсные системы

Коллоидные системы, в которых частицы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют друг с другом, называются *свобододисперсными системами*. По свойствам такие коллоидные системы очень похожи на обычные жидкости. Их вязкость мало отличается от вязкости дисперсионной среды и незначительно увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы.

Вязкость коллоидного раствора связана с содержанием дисперсной фазы следующим уравнением:

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi) \quad (\text{IX.1})$$

где η — вязкость коллоидного раствора; η_0 — вязкость дисперсионной среды; φ — объем дисперсной фазы в 1 мл раствора; k — константа, определяемая формой частиц.

Для сферических частиц $k=2,5$. Если форма частиц будет другой — палочкообразной или пластинчатой, то коэффициент k увеличивается, т. е. возрастает вязкость коллоидного раствора.

§ 2. Связнодисперсные системы

Дисперсные системы, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и вследствие этого не способны к взаимному перемещению, называются *связнодисперсными системами*. Частицы дисперсной фазы в таких системах образуют пространственную сетку или структуру.

В зависимости от природы действующих между частицами сил сцепления различают, по П. А. Ребиндеру, два основных типа структур: *коагуляционные* и *конденсационно-кристаллизационные*.

Коагуляционные структуры образуются в том случае, когда под действием каких-либо причин агрегативная устойчивость коллоидной системы несколько снижается, но не теряется полностью. Если коллоидные частицы имеют форму палочек или вытянутых пластинок, то частичное снижение агрегативной устойчивости обозначает уменьшение толщины ионного слоя или сольватной оболочки мицеллы, причем на концах частиц эти факторы устойчивости почти полностью утрачиваются (рис. 83). В результате частицы соединяются своими концами, образуя пространственную сетку — структуру. Дисперсионная среда находится в ячейках этой сетки (рис. 84).

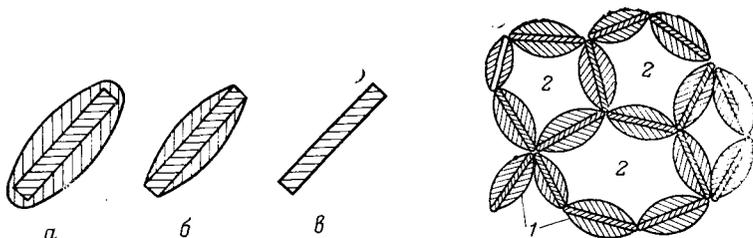


Рис. 83. Схема изменения фактора устойчивости при астабилизации частиц дисперсной фазы: *a* — частица дисперсной фазы коллоидной системы; *b* — частица дисперсной фазы, частично потерявшая фактор устойчивости; *v* — частица дисперсной фазы, полностью потерявшая фактор устойчивости.

Рис. 84. Строение пространственной структуры, образующейся в золе при его астабилизации: *1* — частицы дисперсной фазы; *2* — дисперсионная среда.

Переход коллоидного раствора из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное называется *гелеобразованием*, а образующиеся при этом структурированные коллоидные системы называются *гелями*.

Если коллоидные частицы полностью потеряют агрегативную устойчивость, то они будут соединяться в крупные агрегаты, образуя плотный осадок — коагулят, а не рыхлую структуру из коллоидных частиц — гель.

Гелеобразование может быть вызвано прибавлением электролитов, увеличением концентрации золя, понижением температуры. С увеличением концентрации электролита снижается агрегативная устойчивость; увеличение частичной концентрации золя ведет к росту числа контактов между частицами, с понижением температуры снижается интенсивность броуновского движения и, следовательно, повышается устойчивость пространственных мицеллярных структур.

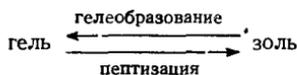
Многие коагуляционные структуры обладают способностью восстанавливаться после их разрушения в результате какого-либо механического воздействия, например перемешивания, встряхивания. Это свойство структурированных систем называется *тиксотропией**. При механическом воздействии связи между частицами в коагуляционной сетке могут быть разрушены и гель превратится в текучий золь. Если оставить этот золь в покое, то через некоторое время связи самопроизвольно восстановятся и снова образуется нетекучий гель.

Тиксотропные свойства могут иметь не только коллоидные системы. Некоторые концентрированные суспензии, эмульсии, студни высокомолекулярных соединений также тиксотропны. Тиксотропия часто встречается в природе. Во многих случаях грунты, в обычных условиях достаточно твердые, легко разжижаются при вибрациях или ударах. Тиксотропными свойствами почвы объясняются оползни.

* Тиксо (греч.) — прикосновение, тропе — изменение.

В технике часто используют тиксотропные свойства суспензии. Под действием вибрации вязкость шоколадной массы снижается, из нее легче удаляются пузырьки воздуха и она лучше заполняет форму. Масляные краски, представляющие собой суспензии минерального пигмента в олифе, должны быть тиксотропными. Под действием кисти они должны разжижаться и после быстро загустевать.

Гель может быть переведен в золь также в результате прибавления к нему электролита — стабилизатора; этот процесс называется *пептизацией* (см. гл. VII, § 3):



При добавлении к гелю электролита — пептизатора, ионы его, сорбируясь на частицах, восстанавливают двойной электрический слой и на концах частиц. Сцепление между частицами нарушается, мицеллярная структура разрушается и гель превращается в золь.

Гели с течением времени начинают сжиматься, уменьшаются в объеме, выделяя при этом дисперсионную среду. Это явление называется *синерезисом*. Оно объясняется продолжающимся во времени увеличением числа контактов между частицами, что и приводит к уплотнению структуры и выделению дисперсионной среды (рис. 85).

Конденсационно-кристаллизационные структуры образуются в результате или возникновения между частицами прочных химических связей, или при сращивании кристалликов. Они не обладают тиксотропными свойствами и разрушаются необратимо.

§ 3. Вязкость структурированных систем

Вязкость структурированных коллоидных систем возрастает с увеличением содержания дисперсной фазы значительно сильнее (рис. 86), чем это следует из уравнения (IX.1). Это объясняется

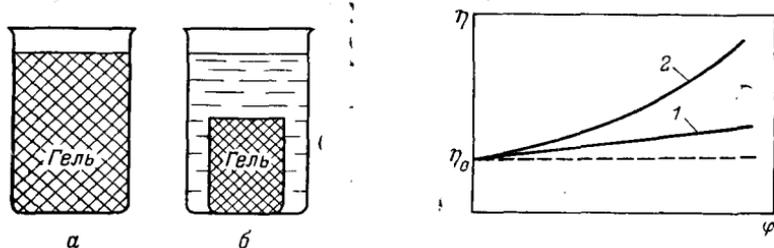


Рис. 85. Схематическое изображение синерезиса:
а — система до синерезиса; б — система после синерезиса.

Рис. 86. Зависимость вязкости свободной дисперсионной системы (1) и структурированной (2) от объемной доли дисперсионной фазы.

η_0 — вязкость дисперсионной среды.

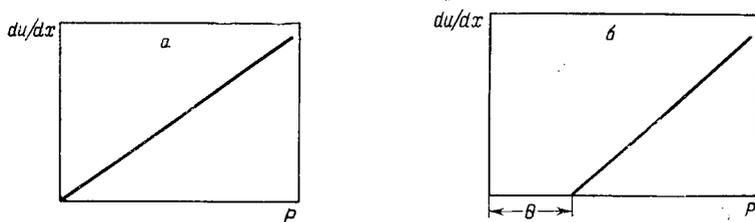


Рис. 87. Зависимость du/dx от P для нормальных жидкостей (а) и для структурированных систем по Шведову — Бингаму (б).

тем, что с увеличением содержания дисперсной фазы — частиц, имеющих форму палочек или пластинок — вначале образуются несвязанные друг с другом фрагменты структуры, затем они соединяются в сплошную структурную сетку, препятствующую течению жидкости.

Для течения обычных нормальных жидкостей (воды, бензола, спирта и т. п.) справедлив закон Ньютона:

$$P = \eta \frac{du}{dx} \quad (\text{IX.2})$$

где P — напряжение сдвига, поддерживающее течение жидкости; η — коэффициент вязкости (или вязкость); du/dx — градиент скорости движения между слоями.

Подчинение течения жидкости закону Ньютона заключается в том, что если жидкость под влиянием приложенного извне напряжения сдвига P течет по капилляру, то с увеличением напряжения сдвига пропорционально возрастает и скорость течения (рис. 87а).

Для структурированных жидкостей эта пропорциональность нарушается, они не подчиняются уравнению Ньютона и поэтому их называют *аномальными жидкостями*.

Если считать, что течение структурированной жидкости начнется только при полном разрушении структуры, то напряжение сдвига P , необходимое для течения, должно быть больше, чем напряжение сдвига θ , необходимое для разрушения структуры. Для характеристики течения структурированных жидкостей может быть применено уравнение Шведова—Бингама*

$$P - \theta = \eta' \frac{du}{dx} \quad (\text{IX.3})$$

где θ — предел текучести; η' — вязкость полностью разрушенной структуры — *пластическая вязкость*.

Для систем, не имеющих пространственной структуры, $\theta = 0$ и уравнение Шведова—Бингама превращается в уравнение Ньютона.

* Шведов Федор Никифорович (1840—1905), русский физико-химик. Бингам Еуген (1878—1945), американский физик.

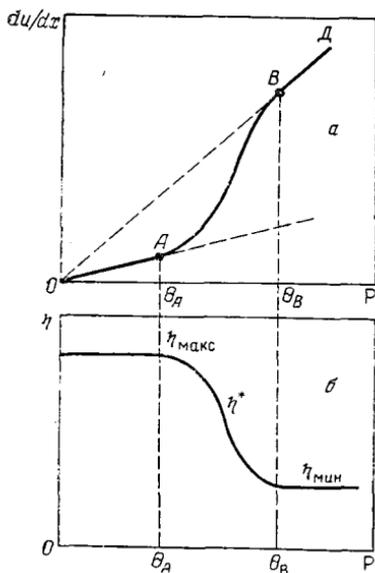


Рис. 88. Кривые течения (а) и вязкости (б) структурированных жидкостей (по П. А. Ребиндеру) θ_A — напряжение сдвига перехода ползучести в течение; θ_B — максимальный предел текучести; η^* — эффективная вязкость.

По уравнению Шведова — Бингама зависимость градиента скорости от напряжения сдвига должна выражаться прямой (рис. 87 б) и, действительно, многие структурированные системы хорошо подчиняются этому уравнению. Однако для большинства структурированных систем эта зависимость имеет более сложный характер. Это объясняется тем, что в коагуляционной структуре могут идти одновременно два процесса — процесс разрушения структуры и процесс ее восстановления.

При низких скоростях течения структура разрушается очень незначительно, а разрушенные связи быстро восстанавливаются. Практически в этом случае жидкость течет без разрушения структуры и вязкость ее постоянна и достаточно велика. Это явление называется *ползучестью*. При очень больших скоростях течения и соответственно больших значениях напряжения сдвига структура полностью разрушается. Ее восстановление по сравнению с процессом разрушения идет так медленно, что уже не оказывает влияния на характер течения. Тогда, по П. А. Ребиндеру, зависимость градиента скорости du/dx от напряжения сдвига P имеет в общем случае вид, показанный на рис. 88. Отрезок OA соответствует течению жидкости с неразрушенной структурой (ползучести) при постоянной и максимальной вязкости; участок BD — полностью разрушенная структура с минимальной вязкостью. Криволинейный участок AB отвечает установившемуся равновесию процессов разрушения и восстановления. Вязкость жидкости на этом участке, называемая эффективной, изменяется. Кривые течения и вязкости структурированных жидкостей иногда называют *реологическими кривыми*, так как наука о течении и процессах деформации, развивающихся во времени, носит название реологии*.

Вопросы для повторения

1. По какому признаку дисперсные системы разделяются на свободнодисперсные и связнодисперсные?

* Реология — от греческого *rhéos* — течение.

2. Как зависит вязкость свободнодисперсного золь от его концентрации?
3. При каких условиях возможно образование коагуляционной структуры?
4. Какие причины могут вызвать образование геля?
5. Чем объясняется синерезис гелей?
6. Что называется тиксотропией?
7. Что такое пептизация?
8. Как изменяется вязкость структурированной жидкости от концентрации?
9. В каком случае считается, что жидкость подчиняется закону Ньютона?
10. При каком напряжении сдвига течет структурированная жидкость по Шведову — Бингаму?
11. При каком условии уравнение Шведова — Бингама превращается в уравнение Ньютона?
12. Как изменяется соотношение скоростей разрушения и восстановления структуры на различных участках реологических кривых?
13. Как изменяется вязкость структурированной жидкости под действием приложенного извне напряжения сдвига?

§ 1. Общие положения

В коллоидной химии изучаются не только коллоидно-дисперсные системы, размер частиц которых составляет 10^{-7} — 10^{-5} см, но и системы, размер частиц которых значительно больше. Подобные дисперсные системы принято называть *микрогетерогенными*, в отличие от коллоидных — *ультрамикрогетерогенных* систем. Частицы микрогетерогенных систем видны в обычный микроскоп, они сравнительно быстро оседают (всплывают). Микрогетерогенные системы, как правило, не прозрачны. К ним относятся суспензии, эмульсии, пены, порошки, аэрозоли. Все эти системы широко распространены в различных отраслях пищевой промышленности и имеют большое практическое значение.

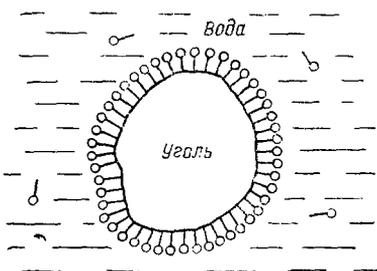
§ 2. Суспензии

Суспензии представляют собой дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. Они похожи на золи, но отличаются от них значительно большим размером частиц.

Суспензии седиментационно неустойчивы, их частицы оседают или всплывают в зависимости от плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы. Суспензии одновременно поглощают и отражают свет, в проходящем свете они мутны. В суспензиях нет броуновского движения, а, следовательно, они не проявляют таких молекулярно-кинетических свойств как диффузия и осмотическое давление.

Не обладая седиментационной устойчивостью суспензии могут быть устойчивы агрегативно, т. е. их частицы сохраняют постоянные размеры. Агрегативная устойчивость суспензий обусловлена тем, что их частицы имеют на поверхности двойной электрический слой или сольватную оболочку. Механизм образования двойного электрического слоя преимущественно адсорбционный, т. е. двойной слой формируется благодаря адсорбции на поверхности твердой частицы одного из ионов, присутствующего в дисперсионной среде электролита. Значение электрокинетического потенциала суспензии близко к потенциалу зольей и агрегативная устойчивость в этом случае определяется электростатическим отталкиванием одноименно заряженных частиц.

Рис. 89. Стабилизация суспензии сажи в воде поверхностно-активным веществом.



Суспензии могут быть агрегативно устойчивы и без образования двойного электрического слоя. В этом случае частицы суспензии или сами хорошо смачиваются жидкой дисперсионной средой, или им надо искусственно придать свойство смачиваться. И в том, и в другом случае на поверхности частиц суспензии образуется сольватная оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты.

Примером агрегативно устойчивых суспензий с сольватационным механизмом устойчивости являются суспензии кварца в воде и сажи в бензоле. Кварц хорошо смачивается водой, сажа — бензолом, и эти суспензии агрегативно устойчивы без третьего компонента — стабилизатора. Если размешать порошок сажи в воде, то получается агрегативно неустойчивая система. Частицы сажи водой не смачиваются, гидратная оболочка на поверхности частиц не образуется и не защищенные частицы легко соединяются друг с другом. Устойчивость такой суспензии можно придать, вводя в нее третий компонент — поверхностно-активное вещество, растворимое в дисперсионной среде. Молекулы поверхностно-активного вещества, адсорбируясь на частицах угля (сажи) своими неполярными группами, сообщают поверхности частиц свойство смачиваться водой, т. е. гидрофилизуют ее (рис. 89). Это ведет к образованию гидратной оболочки и, как следствие, к агрегативной устойчивости суспензии. Устойчивую суспензию какого-либо полярного вещества, например кварца, в неполярной среде (бензоле) можно получить, если добавить в дисперсионную среду растворимое в ней поверхностно-активное вещество (стеариновую или олеиновую кислоту).

Вязкость разбавленных суспензий мало отличается от вязкости дисперсионной среды. Высококонцентрированные суспензии (пасты) имеют свойства структурированных систем и характеризуются высокой вязкостью.

Суспензии — очень распространенные дисперсные системы. К ним относятся глинистые, цементные и известковые «растворы», масляные краски, крахмальное «молоко». Шоколадная масса при температуре несколько выше 35°C представляет собой суспензию частиц какао и кристалликов сахара в жидком какао-масле. В высококачественном шоколаде основная масса твердой фазы должна состоять из частичек, размер которых не превышает 25 мкм. Порошок какао, размешанный в воде, дает также суспензию. Для лучшей устойчивости такой суспензии порошок какао на кондитерских фабриках обрабатывают растворами щело-

чей. В результате омыления жиров на поверхности частиц какао образуется небольшое количество солей жирных кислот, растворимых в воде, которые, являясь поверхностно-активными веществами, стабилизируют суспензию в воде.

Суспензия, в основном карбоната кальция, образуется при очистке сока сахарной свеклы (диффузионного сока) путем последовательной обработки его известью и диоксидом углерода.

Помадные массы кондитерского производства представляют собой высококонцентрированные суспензии (пасты), твердой фазой в которых являются кристаллики сахарозы, а жидкой — раствор сахарозы, глюкозы, мальтозы в воде. В готовой помаде содержание жидкой фазы должно быть 40—45%, твердой — 55—60%, размер кристаллов — не больше 20 мкм.

§ 3. Эмульсии

Эмульсиями называются дисперсные системы, состоящие из жидкой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды. Обязательным условием образования эмульсий является нерастворимость вещества дисперсной фазы в среде. Размер частиц дисперсной фазы эмульсий колеблется в пределах от 10^{-5} до 10^{-3} см, т. е. их можно отнести к микрогетерогенным системам.

Обычно эмульсии получают методом механического диспергирования, хотя в принципе возможно получение их и методом конденсации. Для диспергирования применяют различные мешалки, смесители, гомогенизаторы, коллоидные мельницы. Диспергирование одной жидкости в другой происходит достаточно легко, поэтому для получения высокодисперсных эмульсий можно использовать звуковые волны с очень большой частотой — ультразвук.

Жидкости, из которых получают эмульсии, нерастворимы друг в друге и, следовательно, сильно отличаются по своим свойствам. Практически одной из жидкостей всегда является вода, а другой какая-либо неполярная нерастворимая в воде жидкость, обычно называемая маслом. Это может быть и действительно масло, и бензол, хлороформ, керосин и т. п.

По характеру жидкости дисперсной фазы и дисперсионной среды все эмульсии можно разбить на два вида:

1) эмульсии масла в воде (м/в) или эмульсии первого рода (прямые) и 2) эмульсии воды в масле (в/м) или эмульсии второго рода (обратные).

В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают эмульсии разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. К разбавленным эмульсиям относятся эмульсии, содержащие не больше 0,1% (об.) дисперсной фазы. Концентрированными считаются эмульсии с содержанием дисперсной фазы не более 74%, в которых сохраняется сферическая форма частиц. Эмульсии с содержанием дисперсной фазы больше 74% (об.) называются высококонцентрированными. Капельки дисперсной

фазы в этих эмульсиях настолько сближены, что деформируют друг друга, приобретая форму многогранников, разделенных тонкими пленками дисперсионной среды.

Эмульсии являются седиментационно неустойчивыми системами. Если дисперсная фаза и дисперсионная среда отличаются по плотности, то возможна седиментация (или всплывание) капелек дисперсной фазы, т. е. нарушение однородности концентрации. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном слиянии капелек в дисперсной фазе — *коалесценции*. Этот процесс может привести к разрушению эмульсии и разделению ее на два жидких слоя.

Разбавленные эмульсии, как правило, являются высокодисперсными системами, размер частиц которых близок к коллоидным. Благодаря возможному образованию на поверхности капелек разбавленных эмульсией двойного ионного слоя и очень низкой частичной концентрации, такие эмульсии агрегативно устойчивы.

Концентрированные эмульсии могут быть устойчивыми только при наличии третьего компонента — стабилизатора или эмульгатора. Роль эмульгатора в образовании устойчивой эмульсии двоякая. Во-первых, он должен адсорбироваться на границе раздела фаз (масло — вода) и снижать межфазное поверхностное натяжение, т. е. быть поверхностно-активным веществом, и, во-вторых, концентрируясь на поверхности капелек дисперсной фазы, эмульгатор должен образовывать механически прочный слой (пленку). Наличие такой защитной пленки на поверхности частиц дисперсной фазы препятствует их агрегированию, т. е. предохраняет эмульсию от коалесценции.

Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. Эмульгаторы, лучше растворимые в воде, способствуют образованию прямых эмульсий (м/в), эмульгаторы, лучше растворимые в неполярных жидкостях, дают обратные эмульсии (в/м) (рис. 90).

Для эмульсии типа м/в хорошими эмульгаторами могут быть растворимые в воде мыла, т. е. натриевые и калиевые соли жирных кислот. Мыла, нерастворимые в воде, (магниево-кальциевые, алюминийевые) являются эмульгаторами эмульсии типа в/м. В некоторых случаях эмульгирующее действие проявляют порошки. Порошки веществ, хорошо смачивающихся водой, например мела, гипса, глины, стабилизируют эмульсии м/в, порошки гидрофобные (сажа), стабилизируют эмульсии в/м (рис. 91).

Искусственное изменение природы эмульгатора, превращение его из растворимого в воде в растворимый в масле, может привести к изменению типа эмульсии. Так, например, если к эмульсии типа м/в, стабилизированной натриевым мылом, прибавить раствор хлорида кальция, то образуется нерастворимое в воде кальциевое мыло и эмульсия м/в превратится в эмульсию в/м. Это явление получило название обращения фаз.

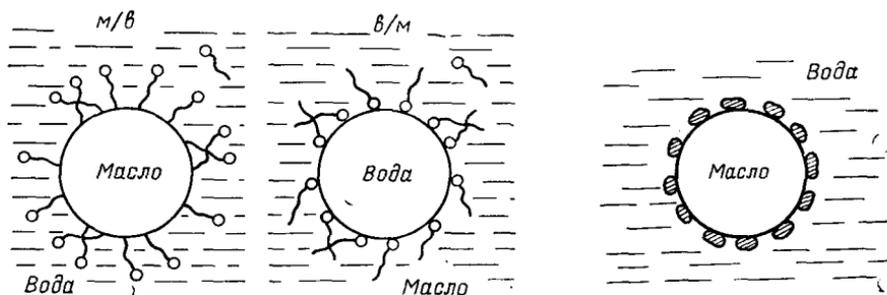


Рис. 90. Схема расположения молекул эмульгатора на капельках эмульсий типа м/в и в/м.

Рис. 91. Схема расположения частиц гидрофильного порошка на поверхности капельки эмульсии м/в.

При промышленных методах получения концентрированных эмульсий, например, при сбивании сливочного масла или приготовлении маргарина, образуются эмульсии смешанного типа, т. е. наряду с эмульсией м/в имеется и эмульсия в/м.

В очень многих случаях возникает необходимость разрушить эмульсию и выделить ее составные части. Для разбавленных эмульсий, стабилизатором которых является электролит и устойчивость определяется двойным ионным слоем, коалесценция может быть вызвана теми же методами, что и коагуляция коллоидных растворов. Гораздо сложнее разрушить эмульсию, стабилизированную неионогенным эмульгатором. В некоторых случаях расслоение эмульсии можно вызвать нагреванием. При повышении температуры уменьшается адсорбция эмульгатора и снижается устойчивость эмульсии. Используют также метод вытеснения эмульгатора веществом, обладающим большей адсорбционной способностью, но которое не может образовывать защитный структурированный слой на поверхности капелек дисперсной фазы. К разрушению эмульсии приводит и механическое воздействие — сбивание, центрифугирование, фильтрование. Прибавление к эмульсии электролита, изменяющего природу эмульгатора, также может вызвать ее разрушение.

Особенно важной стала проблема разрушения эмульсии в связи с необходимостью тщательной очистки сточных вод.

К эмульсиям относится ряд важнейших жиросодержащих продуктов питания. Молоко, сливки, сливочное масло, сметана, майонез — все это эмульсии. Жиры являются необходимой составной частью пищи, но так как они нерастворимы в воде, то они лучше усваиваются в эмульгированном состоянии. Если в пищу употребляются жидкие или твердые жиры (растительное масло, животный жир), то в организме они сначала переводятся в эмульгированное состояние под влиянием желчи, а потом усваиваются.

Распространенным пищевым продуктом является маргарин. Он представляет собой, в основном, концентрированную эмульсию воды (молока) в предварительно рафинированном (очищен-

ном от примесей) пищевом жире. В качестве эмульгаторов в маргариновом производстве применяют или натуральные продукты — яичный желток, лецитин, или специальные пищевые эмульгаторы — моноглицериды жирных кислот, сахароглицериды.

Для повышения пищевой ценности хлебо-булочных изделий и улучшения их вкуса в тесто вводят жиры. Внесение жира в тесто в виде тонкодисперсной эмульсии (м/в) заметно улучшает качество хлеба. Жировые эмульсии применяют в хлебопечении и для смазывания форм.

В фармацевтической и парфюмерной промышленности многие мази и кремы представляют собой эмульсию.

§ 4. Пены

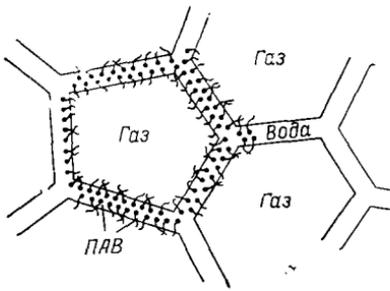
Пенами называются грубые высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсионная среда — жидкость, а дисперсная фаза — газ. Пузырьки газа в пенах имеют большие размеры, форму многогранников и отделены друг от друга очень тонкими слоями жидкой дисперсионной среды. Для получения пен применяют обычно диспергационные методы: интенсивное встряхивание или перемешивание жидкости, продавливание газа в жидкость через пористые фильтры. Реже используют конденсационные методы. Образование пенообразной структуры теста при его брожении или при термическом разложении химических разрыхлителей это примеры конденсационного метода получения пен.

Устойчивую пену можно получить только в присутствии стабилизатора — *пенообразователя*. Чистые жидкости не обладают способностью образовывать устойчивую пену. Наличие пены всегда говорит о присутствии в жидкости посторонних веществ, загрязнений.

Устойчивость пены зависит от природы пенообразователя, его концентрации и температуры. Пенообразователями могут быть поверхностно-активные вещества, молекулы которых имеют достаточно длинную углеводородную цепь. К типичным пенообразователям водных пен относятся спирты, мыла, белки, сапонин (экстрагируемый из растений глюкозид, обладающий поверхностно-активными свойствами). Низкомолекулярные поверхностно-активные вещества, уменьшая поверхностное натяжение, облегчают образование пены, но не придают ей стабильности и она быстро разрушается. Пенообразующие вещества с длинной молекулярной цепью, адсорбируясь на границе вода — воздух, образуют высоковязкую структурированную пленку, препятствующую стеканию жидкости (рис. 92). В этом случае толщина слоя жидкости между пузырьками газа уменьшается медленно и пена может существовать длительное время.

С повышением температуры устойчивость пены уменьшается, так как при этом снижается адсорбция пенообразователя на границе фаз и уменьшается вязкость жидкости.

Рис. 92. Структура пены.



Пены и пенообразование имеют важное практическое значение. Всем известно положительное действие пен мыла и других моющих средств при удалении загрязнений с любой поверхности. Очень важным является использование пен при тушении пожаров. Применя-

мая в этом случае пена обычно содержит в виде дисперсной фазы диоксид углерода, такая пена имеет невысокую плотность, что позволяет применять ее для тушения горящих органических жидкостей. При тушении она покрывает поверхность и препятствует доступу к ней воздуха.

Очень распространены пенообразующие системы в пищевой промышленности. Такие продукты, как хлеб и ряд кондитерских изделий имеют структуру пены и это определяет не только их вкусовые свойства, но и пищевую ценность. Для приготовления вспененных кондитерских изделий (пастила, зефир, суфле) в качестве пенообразователя применяют белок, иногда экстракт чая, метилцеллюлозу.

Для повышения стойкости пищевых пен в них вводят стабилизаторы — вещества, повышающие вязкость дисперсионной среды (агар, агароид, крахмал). Увеличение вязкости жидкости в пленках пены уменьшает скорость ее «стекания» и соответственно повышает стойкость пены.

В некоторых случаях пенообразователи образуются в процессе приготовления продукта (пиво, шампанское). Причиной возникновения пены является выделение диоксида углерода при брожении.

В сточных водах различных промышленных предприятий обычно содержатся поверхностно-активные вещества. Для очистки таких вод используют специальные установки, в которых вода, падая с высоты, образует пену. Пузырьки пены захватывают нефть, масла и другие загрязняющие воду вещества и выносят их на поверхность. С поверхности пену вместе с загрязняющими веществами уже легко удалить.

В ряде случаев образование пены нежелательно. Она мешает перемешиванию и выпариванию жидкостей. Особенно вредны пены, образующиеся в сточных водах, которые содержат пенообразователи. Эти пены покрывают слоем поверхность водоемов и, прекращая доступ кислорода в воду, убивают все живое. Пену можно разрушить введением в нее веществ, которые, обладая высокой поверхностной активностью, сами не дают стойкой пены. Они вытесняют пенообразователь с границы раздела фаз, разрушая тем самым структурированную пленку. Такие вещества по-

лучили название *пеногасителей*. Обычно ими являются спирты (амиловый, октиловый), жирные кислоты, сложные эфиры. Пены можно разрушить и механическим путем.

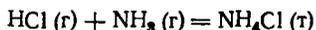
§ 5. Аэрозоли

Аэрозолями называют дисперсные системы, дисперсионной средой которых является газ (воздух), а дисперсной фазой могут быть твердые частицы или капельки жидкости.

Обычно аэрозоли классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы. Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой называют *туманами*, с твердыми частицами — *дымами*. Аэрозоли с твердой дисперсной фазой, размеры частиц которых больше, чем у дымов, называют обычно *пылью*. Это деление довольно условно, так как обычный дым, образующийся при сгорании топлива, состоит и из твердых частичек сажи и золы, и из жидких капелек продуктов перегонки топлива и воды. Твердые частицы дыма могут адсорбировать влагу из атмосферного воздуха и, в свою очередь, капли жидкости могут включать в себя твердые частицы. Такие сложные дисперсные системы, включающие в себя и дым, и туман, часто образуются в задымленной атмосфере промышленных городов; они получили международное название *смог**.

Размер частиц аэрозолей лежит в пределах от 10^{-5} до 10^{-2} см. Например, капельки обычного тумана имеют размер порядка $5 \cdot 10^{-5}$ см, частицы табачного дыма — 10^{-4} — 10^{-5} см, природная пыль — 10^{-4} — 10^{-2} см.

Как и любые дисперсные системы аэрозоли образуются двумя методами — конденсационным и диспергационным. К конденсационному методу относится возникновение тумана при охлаждении насыщенного пара. При реакции между хлористым водородом и аммиаком в газовой фазе образуется белый дым, состоящий из частиц хлорида аммония:



При диспергационных методах получения аэрозолей твердые или жидкие тела размельчаются обычно механическим путем, а затем твердые частицы или жидкие капельки распределяются в газе. Так образуется мучная пыль на мельницах, пыль сахарной пудры и порошка какао на кондитерских предприятиях. Широко распространено пневматическое распыление жидкостей с помощью так называемых аэрозольных баллончиков при получении парфюмерно-косметических аэрозолей, аэрозолей инсектицидов, эмалей.

По оптическим свойствам аэрозоли мало чем отличаются от обычных коллоидных растворов, для них также характерно светорассеяние. Однако вследствие большой разницы в показателях

* От англ. smoke — дым и fog — туман.

преломления газовой дисперсионной среды и жидкой или твердой дисперсной фазы светорассеяние у аэрозолей более интенсивно и они не пропускают свет. На этом свойстве аэрозолей основано применение маскировочных дымовых завес. Благодаря светорассеянию аэрозоли, находящиеся в верхних слоях атмосферы, могут уменьшать интенсивность солнечной радиации и влиять на климатические условия.

Очень низкая вязкость и малая плотность газовой дисперсионной среды влияют на характер движения частиц в аэрозолях, на их молекулярно-кинетические свойства. Достаточно крупные частицы аэрозолей под действием силы тяжести должны были бы осесть, однако благодаря конвекционным потокам воздуха они долго могут находиться во взвешенном состоянии, т. е. аэрозоли обладают своеобразной кинетической устойчивостью.

У частиц аэрозолей нет двойного электрического слоя, но в определенных условиях они приобретают электрический заряд. Заряд частиц аэрозолей может появиться в результате трения при их распылении или вследствие адсорбции на поверхности частиц ионов газов, образующихся под действием космических лучей. Экспериментально установлено, что обычно частицы аэрозолей металлов и их оксидов несут отрицательный заряд, частицы неметаллов заряжены положительно. Положительно заряжены частицы аэрозоля крахмала, отрицательно — частицы муки. В отличие от коллоидных систем, в которых заряд частицы определяется избирательной адсорбцией ионов, величину и знак заряда частиц аэрозолей заранее предвидеть нельзя.

Электризация частиц может произойти при получении аэрозолей методом диспергирования, причем крупные и мелкие частицы приобретают заряды противоположных знаков. В больших объемах аэрозолей, например в облаках, постепенно может происходить разделение частиц по высоте. Более тяжелые крупные частицы концентрируются в нижней части объема, более мелкие — в верхней. Так как эти частицы несут противоположные по знаку заряды, то возникает электрическое поле высокой напряженности. Если напряженность поля будет больше, чем 300 В/см, то возможен пробой воздуха, т. е. молния.

Электрические заряды отдельных частиц аэрозолей очень невелики и поэтому они не могут определять агрегативную устойчивость аэрозолей. При высокой дисперсности и кинетической устойчивости аэрозоли агрегативно неустойчивы. Для них характерна быстрая коагуляция, особенно в тех случаях, когда аэрозоли полидисперсны и частицы их противоположно заряжены. Укрупнение частиц аэрозолей, в частности капелек туманов, возможно и при изотермической перегонке, при которой мелкие капельки испаряются и за счет этого увеличивается размер крупных капель.

Аэрозоли имеют большое практическое значение в ряде отраслей народного хозяйства. Иногда их специально получают и они

являются полезными, в других случаях они образуются самопроизвольно и, в большинстве случаев, нежелательны.

Очень широко применяют аэрозоли в сельском хозяйстве для борьбы с вредными насекомыми. Для опыления лесов и полей наиболее эффективны ядохимикаты в виде аэрозолей. С помощью аэрозолей защищают фруктовые сады от внезапных заморозков. Дым, который образуется при горении костров, препятствует тепловому излучению поверхности земли и на какое-то время создает в саду более теплый микроклимат.

Жидкое топливо и большую часть твердого топлива сжигают в топках в настоящее время в распыленном состоянии, т. е. в виде аэрозоля. В камеру сгорания дизелей топливо поступает в мелко распыленном состоянии. Чем мельче распылено топливо и чем лучше оно перемешивается с воздухом, тем топливо сгорает более полно.

Различные поверхности часто окрашивают путем пневматического распыления красок и лака. Этот метод окраски более производительен чем обычный и обеспечивает равномерное покрытие высокого качества.

Аэрозоли широко применяют в медицине для введения лекарственных препаратов через дыхательные пути непосредственно в легкие, где они легко всасываются и быстро поступают в кровь.

Один из самых распространенных процессов в технике — это высушивание. В промышленности, в том числе и в пищевой, проводят высушивание в распылительных сушилках. Подлежащая сушке жидкость, обычно представляющая собой раствор нелетучего компонента в летучем, распыляется до мельчайших капелек в сухом горячем воздухе. Благодаря большой удельной поверхности аэрозоля испарение идет очень интенсивно и сушка заканчивается за 15—20 с. Таким способом получают сухие молоко, кровь, альбумин.

Аэрозоль воды применяют при тушении горячей нефти, газа, керосина. Распыленная на мельчайшие капельки вода подается под давлением в зону огня, при этом образуется большое количество водяного пара, препятствующего доступу кислорода воздуха. Это один из наиболее эффективных методов тушения пожаров.

Иногда аэрозоли приносят вред народному хозяйству. В очень многих производствах вместе с дымом в воздух выбрасываются громадные количества ценных веществ, которые загрязняют окрестности, уничтожают растительность и плохо влияют на здоровье людей. Особенно опасны аэрозоли для людей, работающих на производствах, на которых возможно образование мельчайших твердых частиц. Даже химически инертные вещества в виде аэрозолей могут вызвать ряд легочных заболеваний.

Особое место среди аэрозолей занимают биоаэрозоли. Это микроорганизмы, вирусы, пыльца и споры растений, взвешенные в воздухе. Пыльца, выделяемая цветущими растениями, легко пе-

Т а б л и ц а 12. Характеристика взрывоопасности некоторых пылей пищевых производств

Наименование пыли	Предельно допустимая концентрация в воздухе, г/м ³	Наименование пыли	Предельно допустимая концентрация в воздухе, г/м ³
Мука пшеничная	35,3	Порошок какао	103,0
Мука ржаная	27,7	Пыль табачная	101,0
Мука ячменная	32,8	Пыль чайная	32,8
Крахмал картофельный	40,3	Пыль сахарная	8,9
Крахмал кукурузный	63,0	Шрот подсолнечный	7,6
Глюкоза кристаллическая	15,0	Шрот хлопковый	10,1

реносится потоками воздуха и, попадая в дыхательные пути, вызывает у некоторых людей заболевание — аллергию. Биоаэрозоли, особенно аэрозоли вирусов, способствуют распространению инфекционных болезней.

Пыли многих веществ, в том числе значительная часть пыли пищевых производств, образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Взрыв — одна из разновидностей реакции горения, протекающая очень быстро с выделением тепла и большого количества газообразных продуктов сгорания. При горении твердых частичек процесс начинается с поверхности, а так как у аэрозолей удельная поверхность очень велика, то и горение идет с очень большой скоростью, т. е. со взрывом. Для взрыва необходима, во-первых, определенная концентрация пыли в воздухе (табл. 12) и, во-вторых, должен быть источник воспламенения.

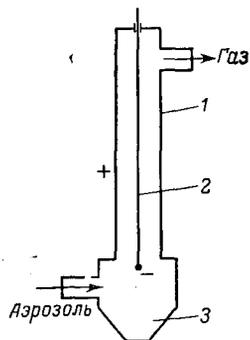
Источником воспламенения может служить открытый огонь (пламя спички, горящая папироса), искры в неисправных электрических приборах, разряд статического электричества. Для предотвращения взрывов горючей пыли необходимо строго соблюдать противопожарные мероприятия, применять специальные герметичные электрические приборы и должны быть приняты меры для снятия статического электричества (заземление).

Аэрозоли, образующиеся на ряде производств, помимо взрывоопасности могут вызывать потерю ценных продуктов, кроме того, они вредно влияют на здоровье людей. В настоящее время в связи с усилением охраны природы большое внимание уделяется совершенствованию методов очистки воздуха от взвешенных в нем частиц перед выбросом его в атмосферу, т. е. разрабатываются методы разрушения аэрозолей.

Существует много методов разрушения аэрозолей, их можно разбить на следующие группы: инерционное осаждение, фильтрация, электростатическое осаждение и коагуляция. В зависимости от вида аэрозоля обычно и выбирают какой-либо из методов.

Инерционное осаждение проводят в устройствах, называемых циклонами. Циклон представляет собой металлический цилиндр,

Рис. 93. Схема электрофильтра:
1 — труба; 2 — электрод; 3 — бункер для сбора пыли.



в котором поток воздуха с частицами пыли движется по спирали. При этом частицы отбрасываются на стенки и оседают на них. Циклоны применяют для разделения грубых аэрозолей с крупными частицами.

Мелкие частицы можно отделить на тканевых или волокнистых фильтрах. Для тканевых фильтров обычно применяют хлопчатобумажные, синтетические или шерстяные ткани. Действие этих фильтров основано на механическом задержании частиц, не проходящих через поры ткани. Тканевые фильтры легко забиваются, поэтому применяют для осаждения аэрозолей низкой концентрации. Волокнистые фильтры изготавливают из смеси шерсти или хлопка с асбестом, стеклянной ваты и других материалов. Часто применяют и специальную фильтровальную бумагу. Действие волокнистых фильтров сводится к инерционному осаждению на них частиц аэрозоля. Поток аэрозоля, проходя через фильтр и огибая волокна, непрерывно меняет свое направление, при этом частицы аэрозоля задерживаются на поверхности волокон. В настоящее время разработаны фильтры из ультратонких волокон, способные отделять частицы размером 10^{-4} см.

Электростатическое осаждение аэрозолей осуществляется с помощью электрофильтров, принципиальное устройство которого показано на рис. 93. Воздух с частицами пыли проходит между двумя электродами, одним из которых является проволока 2, а другим заземленная труба 1. На электроды подается напряжение 25—100 кВ. В этих условиях возникает коронный разряд и поток электронов ионизирует молекулы газа, находящегося между электродами. Ионы газа адсорбируются частицами аэрозоля и сообщают им заряд, под действием которого частицы пыли оседают на аноде.

Коагуляция аэрозолей обычно применяется для разрушения облаков и туманов. Ее осуществляют распылением в аэрозоль гигроскопических веществ или твердого диоксида углерода, частицы которых становятся центрами конденсации или кристаллизации. Коагуляция аэрозолей можно вызвать также воздействием на них ультразвука. Ультразвук ускоряет движение частиц аэрозоля и способствует соединению их в крупные агрегаты, которые затем легко отделяются в циклонах.

§ 6. Порошки

При дроблении твердых тел могут образовываться дисперсные системы, которые принято называть порошками. *Порошки* — это грубодисперсные системы, частицы которых имеют большие размеры и в некоторых случаях даже видны визуально. К типичным порошкам относятся мука, сахарная пудра, какао.

Важной характеристикой порошков является их дисперсность, и поэтому существует много методов определения размера частиц порошков. Наиболее распространенным является ситовой анализ, при котором порошок просеивают через набор сит с отверстиями различных размеров.

Характерной особенностью порошков является их свойство переходить в псевдожидкое состояние. Если порошок поместить в сосуде с пористым дном, то пропуская через него снизу воздух с постепенно увеличивающейся скоростью, можно изменить его свойства. При малых скоростях воздух проходит через порошок, не изменяя его объема. При достижении определенной скорости воздуха слой порошка равномерно расширяется. По мере расширения слоя увеличивается его текучесть, т. е. порошок приближается по этому свойству к жидкости. С увеличением давления воздуха слой порошка делается похожим на кипящую жидкость, отчего и получил название «кипящего слоя». Порошки в псевдожидком состоянии благодаря своей текучести легко перемещаются по наклонной плоскости, что используется в промышленных транспортных желобах. Некоторые порошки переходят в текучее состояние при их осторожном пересыпании. Однако для ряда порошков пересыпание приводит к образованию крупных, но не очень прочных сферических частиц — гранул. Более прочные гранулы получают при механическом уплотнении предварительно увлажненных порошков или порошков, в которые добавлены склеивающие вещества.

§ 7*. Дисперсные системы с твердой дисперсионной средой

Согласно приводимой ранее классификации дисперсных систем возможно существование дисперсных систем с твердой дисперсионной средой. В зависимости от размеров частиц они могут быть коллоидными, микрогетерогенными и даже грубодисперсными системами с газовой, жидкой или твердой дисперсной фазой. В природе и технике эти системы широко распространены, но изучены они гораздо в меньшей степени, чем лиозоли или аэрозоли.

Наибольшее практическое значение имеют твердые дисперсные системы с газовой дисперсной фазой. Такие системы можно назвать *твердыми пенами*. У них довольно крупные пузырьки газа отделены друг от друга тонкими твердыми стенками.

Примером природной твердой пены является пемза. Это очень легкая горная порода вулканического происхождения. Она образуется при извержении вулканов в результате застывания и вспучивания лавы, насыщенной газами. Средняя плотность пемзы составляет $400\text{--}900\text{ кг/м}^3$, т. е. в воде она не тонет. Ее применяют как абразивный материал и как наполнитель в так называемых легких бетонах.

К твердым пенам можно отнести также искусственные строительные и изоляционные материалы: ячеистые бетоны, пеностекло, пенопласты и др. Ячеистые бетоны получают или смешиванием цементного теста с устойчивой жидкой пеной, или введение в жидкую цементную массу газообразователя. После затвердевания образуется твердый пенообразный материал, обладающий высокими теплоизоляционными свойствами. Размер пор в ячеистом бетоне находится в пределах 0,8—2 мм. Плотность пенобетона составляет 300—500 кг/м³, а обычного бетона 2200—2400 кг/м³.

Пеностекло получают при плавлении стекла с веществами-газообразователями, которые, разлагаясь при высокой температуре, выделяют газ. При застывании получается твердая пена стекла. Она обладает высокой водостойкостью, хорошими теплоизоляционными свойствами, низкой средней плотностью (200—300 кг/м³). Плиты из пеностекла можно обрабатывать (пилить, сверлить).

Пенопластами называют газонаполненные пластмассы, у которых ячейки, содержащие газ, отделены друг от друга тонкими стенками. По строению пенопласты — это типичные пены. В отличие от пенопластов у поропластов ячейки сообщаются друг с другом. Очень часто ячеистая и пористая структура образуются одновременно, в результате чего получают газонаполненные пластмассы со смешанной структурой. Поропласты проницаемы для газов и воды, но обладают хорошими звукоизоляционными свойствами, пенопласты имеют хорошие тепло- и электроизолирующие свойства.

Из вспененных пластмасс особое место занимают эластичные пеноматериалы — поролон. При очень низкой плотности они хорошие тепло- и звукоизоляционные материалы, применяющиеся как утеплители и амортизационные прокладки.

К дисперсным системам с твердой дисперсионной средой можно отнести капиллярно-пористые тела, в которых газовая фаза находится в узких капиллярах. Обычная древесина представляет собой типичное капиллярно-пористое тело. Шерстяные, хлопчатобумажные и другие ткани, фетр, войлок, бумага, картон — все это дисперсные системы с твердой дисперсионной средой и газовой дисперсной фазой. Для них характерна гетерогенность и большая поверхность раздела между фазами.

Гораздо более редки твердые дисперсные системы с жидкой дисперсной фазой, которые можно было бы называть твердыми эмульсиями. В какой-то степени к твердым эмульсиям при низких температурах можно отнести маргарин, в твердой жировой основе которого распределены капельки воды. Набухшие в воде или в другой жидкости капиллярно-пористые тела (древесина, ткани) также представляют собой твердые системы с жидкой дисперсной фазой.

Наибольшее распространение имеют дисперсные системы с твердой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой (твердые золи). К ним относятся многие природные и искусственные самоцветы, цветные стекла, эмали, сплавы некоторых металлов. Так, один из самых красивых красных самоцветов — рубин представляет собой кристаллический оксид алюминия, в котором распределены коллоидные частицы оксидов хрома и железа. Синий самоцвет — сапфир также твердый коллоидный раствор оксидов титана и железа в кристаллическом оксиде алюминия. В настоящее время получают синтетические рубины и сапфиры из чистого оксида алюминия, в который добавлены соответствующие оксиды металлов.

Примером твердого золья является рубиновое стекло, состоящее из стекляннной массы с распределенными в ней коллоидными частицами металлического золота. В России рубиновое стекло было изготовлено впервые М. В. Ломоносовым. Из рубинового стекла сделаны кремлевские звезды. Содержание золота в рубиновом стекле колеблется от 0,01% до 0,1%, а размер частиц золота составляет около 30 нм. Более дешевые сорта красного стекла получают, используя вместо золота медь.

Многие сплавы металлов можно рассматривать как твердые золи. Так, некоторые стали — это системы, в дисперсионной среде которых (железе) распределены коллоидные частицы Fe₃C — цементита.

Дисперсными системами с твердой дисперсной фазой и твердой дисперсионной средой можно считать стеклопластики, состоящие из стеклянного волокна

с нитями диаметром 10—150 мкм и синтетического полимерного связующего. Стеклопластики легко формируются, очень прочны и практически не подвергаются атмосферной коррозии. Они широко используются в авто-, авиа- и судостроении; в различных отраслях промышленности применяют стеклопластиковые трубы и емкости.

Вопросы для повторения

1. Чем отличаются микрогетерогенные дисперсные системы от коллоидных систем?
2. Что называется суспензией?
3. От чего зависит агрегативная устойчивость суспензий?
4. Какие основные свойства суспензии?
5. Что такое эмульсии и как их классифицируют?
6. Что такое коалесценция?
7. Каковы методы стабилизации эмульсий?
8. Какими свойствами должен обладать эмульгатор?
9. Как можно разрушить эмульсию?
10. Какие дисперсные системы называются пенами?
11. От чего зависит устойчивость пены? Как можно разрушить пену?
12. Что такое аэрозоли и какие их основные свойства?
13. Какова причина возникновения электрического заряда у частиц аэрозоля?
14. Чем объясняется взрывоопасность некоторых аэрозолей?
15. Какие существуют методы разрушения аэрозолей?
16. Какие дисперсные системы называются порошками, чем они отличаются от аэрозолей?
17. Какое практическое значение дисперсных систем с твердой дисперсионной средой?

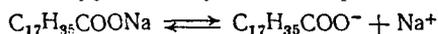
КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

§ 1. Свойства растворов коллоидных ПАВ

Свойства поверхностно-активных веществ (ПАВ) и строение их молекул изложены в главе VI, а также в разделах, где рассматривается агрегативная устойчивость пен, эмульсий, суспензий.

Особое значение имеют поверхностно-активные вещества с длинной молекулярной цепью, включающей 10—20 атомов углерода. Такие длинноцепочечные ПАВ нашли широкое применение, главным образом, как моющие средства. Обычно их разделяют на три основные группы: анионные, катионные и неионогенные.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием большого поверхностно-активного аниона. К ним относятся, например, мыла (соли жирных кислот), в молекулярной цепи которых число углеродных атомов не меньше 10 и не больше 22. При большей длине углеводородной цепи мыла нерастворимы в воде. Примером анионоактивного ПАВ может служить стеарат натрия, который в воде диссоциирует следующим образом:



Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона. Они токсичны и обычно используются в качестве бактерицидных и дезинфицирующих веществ. Неионогенные ПАВ не способны к диссоциации.

Для растворов длинноцепочечных ПАВ характерно своеобразное изменение физико-химических свойств в зависимости от концентрации. Если, например, поверхностное натяжение раствора низкомолекулярного ПАВ плавно уменьшается с увеличением концентрации, то для ПАВ с длиной углеродной цепи от 10 до 20 атомов поверхностное натяжение сначала уменьшается, но после достижения определенной концентрации становится постоянным (рис. 94). Эквивалентная электропроводность растворов ионогенных ПАВ с увеличением концентрации сначала резко снижается, а затем остается практически постоянной (рис. 95). У растворов ПАВ при определенной концентрации изменяется светорассеяние.

Особенности поведения растворов длинноцепочечных ПАВ дали основание предполагать, что при определенной, характерной для данного вещества концентрации раствора часть молекул ПАВ объединяется в крупные мицеллы, состоящие из десятков и сотен молекул. Концентрация, при которой в растворе появляются мицеллы, называется *критической концентрацией мицеллообразо-*

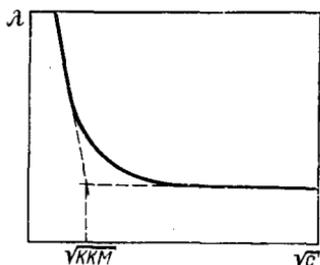
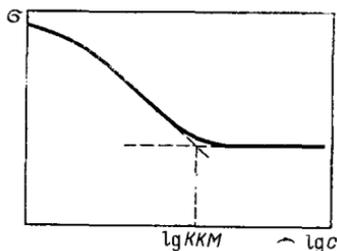
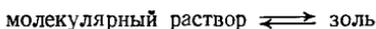


Рис. 94. Зависимость поверхностного натяжения раствора ПАВ от логарифма концентрации; ККМ — критическая концентрация мицеллообразования.

Рис. 95. Зависимость эквивалентной электропроводности от раствора ПАВ от \sqrt{c} .

вания (ККМ). Точки перегиба кривых на рис. 94 и 95 и соответствуют этой концентрации.

Поверхностно-активные вещества, способные переходить в растворах с изменением концентрации от молекулярной дисперсности к коллоидной, получили название *коллоидных поверхностно-активных веществ* или, сокращенно, *коллоидных ПАВ*. В растворах коллоидных ПАВ при концентрациях, больших чем ККМ, существует равновесие



Изменяя условия существования такой равновесной системы (температуру, концентрацию), можно получить или истинный (гомогенный) раствор, или коллоидный раствор (гетерогенный). Подобным свойством обладают не только растворы мыл и других моющих веществ, но и растворы дубильных веществ (таннидов) и некоторых красителей.

Коллоидные растворы ПАВ — устойчивые системы, несмотря на гетерогенность и очень большую межфазную поверхность. Так как молекулы ПАВ в мицеллах ориентируются полярными группами к полярной дисперсионной среде (воде), то межфазное поверхностное натяжение будет очень маленьким. Следовательно, поверхностная энергия таких дисперсных систем также очень мала и для их устойчивости вполне достаточно расклинивающего давления сольватных слоев, возникающих при взаимодействии полярных групп молекул ПАВ с молекулами дисперсионной среды. В последнее время такие дисперсные системы стали называть *лиофильными*, т. е. взаимодействующими со средой.

§ 2. Строение мицелл коллоидных ПАВ

При малых концентрациях водные растворы коллоидных ПАВ молекулярно дисперсны и молекулы растворенного вещества свободно перемещаются в растворе независимо друг от друга (рис. 96a). При увеличении концентрации до ККМ начинают образовываться мицеллы, представляющие собой сферические агре-

гаты, у которых углеводородные цепи молекул соединяются друг с другом, а полярные группы обращены наружу (рис. 96б). Число молекул ПАВ в одном таком агрегате обычно составляет 50—100. По строению сферические агрегаты из молекул катионо- или анионоактивного ПАВ очень похожи на обычные коллоидные мицеллы. Двойной электрический слой у поверхности мицеллы коллоидных ПАВ возникает за счет частичной диссоциации полярных групп, ориентированных к воде (рис. 97).

При увеличении концентрации раствора размер мицелл увеличивается и изменяется их форма. Углеводородные цепи располагаются параллельно друг другу и мицеллы сначала принимают форму палочек (рис. 96в), а затем и пластинок, состоящих из двух рядов молекул ПАВ, ориентированных друг к другу углеводородными цепями (рис. 96г). Дальнейшее увеличение концентрации приводит к соединению мицелл друг с другом и образованию геля. Процесс изменения состояния ПАВ в растворе с увеличением концентрации можно представить схемой:

молекулярный раствор \longrightarrow золь \longrightarrow гель

Одним из характерных свойств растворов коллоидных ПАВ, связанным с их мицеллярным строением, является *солюбилизация* — растворение органических неполярных веществ в водных мицеллярных растворах ПАВ. Механизм солюбилизации заключается в проникновении неполярных молекул веществ, добавленных к раствору ПАВ, в неполярное ядро мицеллы (рис. 98). При этом углеводородные цепи раздвигаются и объем мицеллы увеличивается. При солюбилизации в пластинчатых мицеллах, неполярные молекулы внедряются между слоями молекул ПАВ и располагаются среди их неполярных углеводородных цепей. При этом расстояние между отдельными молекулярными слоями увеличивается (рис. 99).

Количество солюбилизированного вещества возрастает с увеличением концентрации раствора ПАВ. Данной температуре и концентрации ПАВ соответствует вполне определенное насыщение

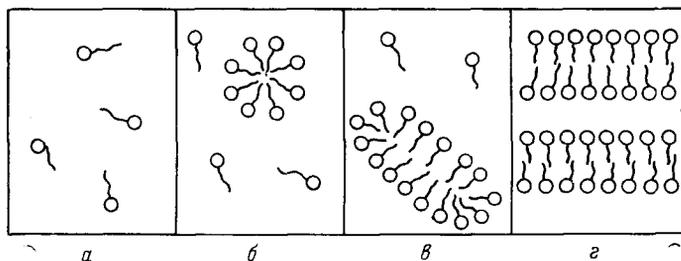


Рис. 96. Схема образования мицелл в растворах коллоидных ПАВ.

а — молекулярный разбавленный раствор ПАВ; б — раствор ПАВ со сферическими мицеллами; в — раствор ПАВ с пластинчатыми мицеллами; г — концентрированный мицеллярный раствор ПАВ.

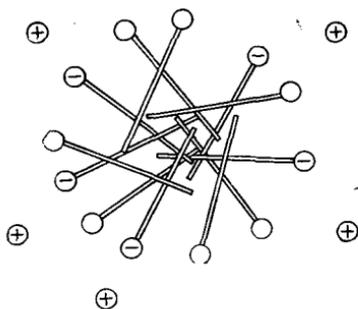


Рис. 97. Строение мицеллы анионоактивного ПАВ.

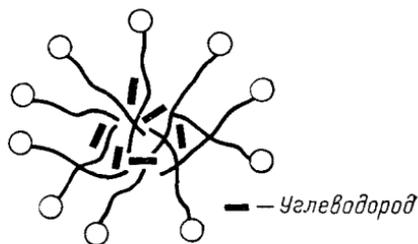


Рис. 98. Схема солюбилизации углеводородов в мицелле ПАВ.

раствора органическим веществом. В результате солюбилизации получаются устойчивые дисперсные системы.

Возможна и *обратная солюбилизация*, т. е. растворение воды в неполярных средах, содержащих мицеллярно растворимые ПАВ. В этом случае внутренняя часть мицелл состоит из полярных групп и молекулы воды распределяются между ними.

Явление солюбилизации лежит в основе самопроизвольного эмульгирования жиров желчью в процессе их усвоения организмом. Обратная солюбилизация встречается в маргариновом производстве.

§ 3. Практическое значение растворов коллоидных ПАВ

Наиболее важное свойство растворов коллоидных ПАВ — это их моющее действие. Как правило, частицы загрязняющих веществ являются гидрофобными, т. е. не смачиваются водой. По-

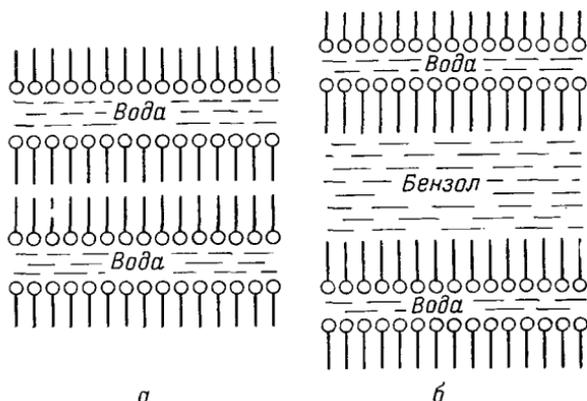


Рис. 99. Солюбилизация бензола в пластинчатой мицелле:

а — мицеллярный раствор до солюбилизации; б — то же после солюбилизации.

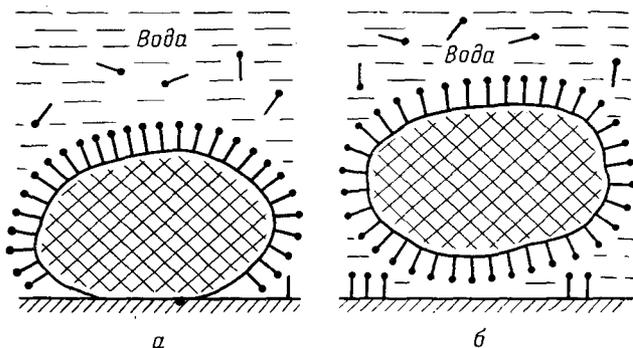


Рис. 100. Схема моющего процесса:

а — адсорбция на гидрофобной частице молекул мыла; *б* — переход гидрофобной частицы в жидкую фазу.

этому даже при высокой температуре моющее действие чистой воды очень мало. Удаление загрязнений с любой поверхности значительно облегчается, если для этого применяют раствор коллоидных ПАВ.

При контакте раствора ПАВ — мыла или любого моющего средства с загрязненной поверхностью молекулы ПАВ образуют адсорбционные соли на частицах грязи и на очищаемой поверхности (рис. 100). При этом концентрация молекул ПАВ в растворе не изменяется, так как количество адсорбированных молекул компенсируется в растворе за счет распада мицелл. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на твердой поверхности, постепенно проникают между загрязняющими частицами и очищаемой поверхностью. В результате возникает расклинивающее давление, отрывающее частицу грязи от поверхности. Отдельные частицы загрязняющих веществ образуют в жидкой фазе эмульсию или суспензию, для которых молекулы ПАВ являются стабилизаторами. Моющее действие усиливается еще и тем, что коллоидные ПАВ являются хорошими пенообразователями и частицы грязи вместе с пеной легко удаляются водой. Таким образом, моющее действие — это сложный комплекс коллоидно-химических процессов — адсорбции, эмульгирования, стабилизации суспензии и пенообразования.

Следует отметить, что важным условием широкого применения синтетических ПАВ как моющих средств в быту и промышленности является возможность их биологического разложения. Если моющие ПАВ являются химически и биологически устойчивыми веществами, то, попадая в воду или почву, они загрязняют окружающую среду.

Вопросы для повторения

1. На какие группы и по какому признаку разделяют поверхностно-активные вещества?
2. Чем объясняются особенности в поведении растворов коллоидных поверхностно-активных веществ?
3. Как зависит поверхностное натяжение растворов коллоидных ПАВ от концентрации?
4. Как можно изменить равновесие в растворах коллоидных ПАВ?
5. Что называется критической концентрацией мицеллообразования?
6. Как определить ККМ по кривой зависимости эквивалентной электропроводности раствора ПАВ от концентрации?
7. Какое строение имеют мицеллы коллоидных ПАВ в водных растворах невысоких концентраций?
8. Когда возможно возникновение двойного электрического слоя у мицелл коллоидных ПАВ?
9. Чем объясняется устойчивость растворов коллоидных ПАВ?
10. Что такое сольubilизация?
11. Как зависит вязкость растворов коллоидных ПАВ от концентрации?
12. Какое строение должны иметь мицеллы коллоидного ПАВ в неполярной дисперсионной среде?
13. Какие процессы лежат в основе моющего действия?
14. Существуют ли ограничения для применения ПАВ как моющих средств?

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 1. Строение высокомолекулярных соединений

Высокомолекулярные соединения получили такое название благодаря очень большой относительной молекулярной массе. Если относительная молекулярная масса обычных низкомолекулярных веществ редко достигает нескольких сотен, то молекулярная масса высокомолекулярных веществ измеряется десятками и сотнями тысяч, а в некоторых случаях и миллионами. Например, если относительная молекулярная масса воды равна 18, диоксида углерода — 44, глюкозы — 180, то молекулярная масса натурального каучука, являющегося высокомолекулярным соединением, находится в пределах от $7 \cdot 10^4$ до $2,5 \cdot 10^6$. Молекулы высокомолекулярных веществ из-за их большой молекулярной массы называют обычно макромолекулами.

Макромолекулы большинства высокомолекулярных соединений построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов — элементарных звеньев. Например, макромолекулы натурального каучука построены из большого числа элементарных звеньев $-C_5H_8-$. Высокомолекулярные соединения, в которых повторяющиеся звенья, т. е. остатки молекул исходных низкомолекулярных соединений, связаны друг с другом химическими связями, называют *полимерами*. Этот термин распространяется и на такие высокомолекулярные вещества, макромолекулы которых состоят не только из одного вида элементарных звеньев, но и из двух и более видов. Исходное низкомолекулярное вещество, из которого синтезирован полимер, называется *мономером*.

Элементарным звеном макромолекулы крахмала является ангидрид глюкозы $-C_6H_{10}O_5-$, поэтому суммарную формулу для крахмала изображают как $(C_6H_{10}O_5)_n$. Величина n в этой формуле обозначает число элементарных звеньев, входящих в состав макромолекулы, и называется коэффициентом полимеризации. Мономером для крахмала является глюкоза $C_6H_{12}O_6$.

По форме макромолекул полимеры разделяются на линейные, разветвленные и сетчатые (рис. 101). Макромолекулы линейных полимеров представляют собой очень длинные цепи, толщина которых значительно меньше длины. Так, например, поперечный размер линейной макромолекулы целлюлозы измеряется десятками долями нанометра, а длина — сотнями. Макромолекулы разветвленного полимера представляют собой цепи с боковыми ответвлениями. Сетчатые полимеры построены из макромолекуляр-

ных цепей, соединенных друг с другом поперечными химическими связями. Они часто имеют пространственное строение.

В отличие от низкомолекулярных веществ, имеющих определенную молекулярную массу, полимеры могут характеризоваться только средней молекулярной массой, так как содержат макромолекулы различных размеров, хотя и одного строения.

§ 2. Природные и синтетические высокомолекулярные соединения

К наиболее важным природным высокомолекулярным соединениям относятся белки, являющиеся главной составной частью всех веществ животного происхождения. Они содержатся также в растениях, особенно в зернах пшеницы, семенах бобовых. Молекулы белков построены из различных аминокислот, соединенных пептидными связями, но в каком порядке эти аминокислоты связаны друг с другом, для большинства белков неизвестно. Линейно построенные макромолекулы белков могут быть связаны друг с другом, например, дисульфидными мостиками или водородными связями. Молекулярная масса различных белков колеблется в широких пределах и достигает нескольких миллионов. Белки используются, главным образом, для пищевых целей. Однако ряд содержащих белки веществ — кожа, шерсть, натуральный шелк, находят и техническое применение.

Природными высокомолекулярными веществами являются и высшие полисахариды — целлюлоза и крахмал.

Целлюлоза — главная составная часть тканей растений. Наибольшее содержание чистой целлюлозы (96—98%) в хлопке. Молекулы целлюлозы имеют линейное строение и составлены из остатков глюкозы. Молекулярная масса ее колеблется в широких пределах от 500 тыс. до миллионов. Отдельные макромолекулы

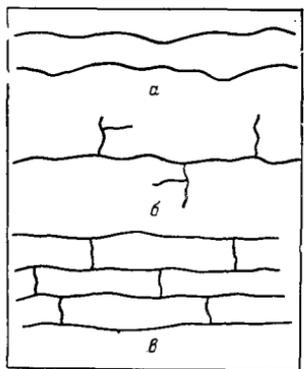


Рис. 101. Схематическое изображение молекул линейных (а), разветвленных (б) и сетчатых (в) полимеров.

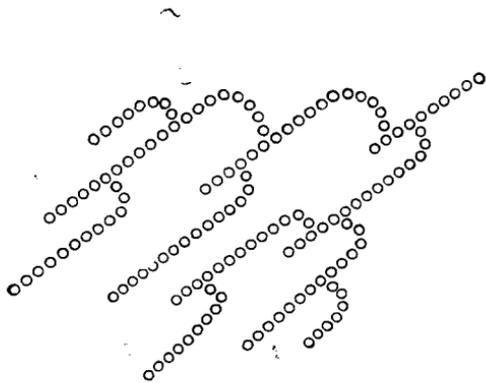


Рис. 102. Схема строения молекулы амилопектина.

целлюлозы связаны между собой большим числом водородных связей, поэтому она не плавится и не растворяется.

Крахмал является главной составной частью всех злаков и картофеля. Он состоит из двух полисахаридов, амилозы и амилопектина. Амилоза имеет линейное строение молекул, построенных из остатков глюкозы. Молекулярная масса амилозы измеряется сотнями тысяч. Амилопектин — разветвленный полимер, также построенный из остатков глюкозы (рис. 102). Его молекулярная масса может достигать нескольких миллионов.

К наиболее распространенным и важным для пищевой промышленности синтетическим полимерам относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и политетрафторэтилен.

Полиэтилен $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ получают полимеризацией этилена. Молекулы его линейны, иногда имеют небольшие ответвления. Молекулярная масса полиэтилена находится в пределах от 25 000 до 100 000. При комнатной температуре он нерастворим ни в одном из известных растворителей. При температуре 110—120 °С становится пластичным и легко деформируется. Благодаря своей водостойкости, плохой газо- и паропроницаемости полиэтилен используют в виде пленки для упаковки пищевых продуктов. Из него делают пробки и емкости для хранения жидкостей.



Полипропилен $(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-)_n$ имеет молекулярную массу 60 000—200 000. Он стоек к действию кислот, оснований и масел даже при высокой температуре. При обычной температуре ни в чем не растворяется. Плавится при температуре 164—170 °С. Полипропилен применяют для производства упаковочной пленки, посуды, труб. Волокна из полипропилена отличаются высокой прочностью.

Поливинилхлорид $(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$ состоит из линейных или



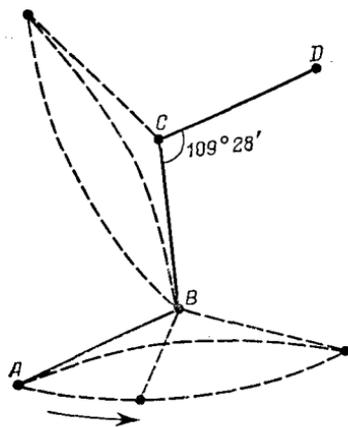
малоразветвленных молекул. Его молекулярная масса 18 000—30 000. На основе поливинилхлорида промышленность выпускает винипласт — твердый упругий материал. Он хорошо сваривается и склеивается. Его применяют для изготовления листов, пленок, труб и деталей аппаратуры, которые могут эксплуатироваться при температурах не выше 50—60 °С.

Политетрафторэтилен (тефлон) $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ плавится при 320—327 °С. Ни в чем не растворим и обладает чрезвычайно высокой химической стойкостью к действию сильных кислот, щелочей и органических растворителей даже при повышенных температурах. Используется для производства химически стойких труб, кранов, вентилях, подшипников.

§ 3. Конформации макромолекул высокомолекулярных соединений

Макромолекулы природных и некоторых синтетических высокомолекулярных соединений чаще всего имеют форму неразветвленной цепи или цепи с небольшими ответвлениями. Благодаря такой линейной форме макромолекул полимеры обладают рядом типичных для них свойств — эластичностью, способностью образовывать нити и пленки высокой прочности, давать при растворении вязкие растворы. Эти типичные для полимеров свойства определяются гибкостью их линейных молекул, способностью к колебательно-вращательному движению отдельных звеньев макромолекулы вокруг соединяющих их одинарных связей. Благодаря вращению отдельных звеньев макромолекула изгибается и может принимать различные конформации. *Конформациями* называются формы молекул, переходящие друг в друга без разрыва химической связи за счет свободного поворота звеньев.

На рис. 103 показано схематическое строение элемента линейной макромолекулы углеводорода, имеющей вытянутую форму. Угол между тремя соседними атомами углерода везде имеет постоянное значение, равное $109^{\circ}28'$. Атом углерода *A* может свободно вращаться вокруг связи *BC* без изменения валентного угла. Также может вращаться атом *B* вокруг связи *CD* и т. д. Так как таких связей в молекуле много, то много и возможных ее конформаций. Однако такое внутреннее вращение в молекулах не может происходить свободно. В каждой макромолекуле кроме атомов углерода, образующих основную цепь, есть атомы водорода, расположенные сбоку от нее, а также группы атомов или атомы других элементов, замещающие водород. Они могут взаимодействовать друг с другом, находясь или в одной макромолекуле, или в разных. При повороте одного звена в какой-либо макромолекуле изменятся расстояния между этими боковыми атомами или



группами атомов, что, в свою очередь, вызовет изменение энергии молекулы. Следовательно, для поворота одной части молекулы относительно другой необходимо затратить работу, значение которой зависит от строения молекулы. Наиболее гибкими являются цепи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, так как взаимодействие атомов водорода невелико. Если вместо атомов водорода в молекулу входят полярные атомы и группы, например $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$,

Рис. 103. Схема строения элемента линейной макромолекулы.

то между ними взаимодействие будет более сильным и внутри одной макромолекулы, и между соседними молекулами. Это приведет к уменьшению гибкости макромолекул и увеличит жесткость полимеров.

При низких температурах для макромолекул характерна вытянутая форма. С повышением температуры возрастает тепловое движение отдельных звеньев и макромолекулы свертываются. Вероятность существования выпрямленных и скрученных конформаций не одинакова. Это следует хотя бы из того, что предельно вытянутое состояние линейной макромолекулы может быть только одно, а скрученным макромолекулам может соответствовать очень большое число конформаций, т. е. они более вероятны. Более же вероятному состоянию отвечает максимальная энтропия системы (см. гл. II § 7) и минимальное значение изохорно-изотермического потенциала. Поэтому при достаточно высоких температурах гибкие макромолекулы полимеров имеют вид клубков несколько вытянутой формы.

§ 4*. Фазовые и физические состояния полимеров

Обычные вещества могут находиться в трех фазовых состояниях — газообразном, жидком (аморфном) и кристаллическом. Все эти состояния определяются различной степенью упорядоченности в расположении частиц, из которых состоит данное вещество. Кристаллическое фазовое состояние характеризуется определенным порядком в расположении молекул, атомов или ионов («дальний порядок»). Газообразное состояние, наоборот, отличается полным беспорядком в расположении частиц. По этому признаку жидкое (аморфное) состояние занимает промежуточное положение между кристаллическим состоянием и газообразным. В жидкостях наблюдается некоторая упорядоченность в расположении частиц даже при сравнительно высоких температурах («ближний порядок»).

Для полимеров невозможно газообразное состояние. Молекулы их слишком велики и не могут переходить в газовую фазу. Образование кристаллических структур возможно только для очень немногих полимеров относительно простого строения. Наиболее типичным для полимеров является аморфное фазовое состояние, причем в этом состоянии могут находиться как жидкие полимеры, так и твердые.

В аморфном состоянии у полимеров наблюдается некоторая структурная упорядоченность. Она проявляется в том, что макромолекулы расположены не хаотически, а ориентированы параллельно друг другу, образуя пачки значительной длины, включающие от десятков до нескольких тысяч молекул. Такие агрегаты, образованные в результате действия межмолекулярных сил, получили название надмолекулярных структур. В свою очередь пачки могут также располагаться упорядоченно, образуя более сложные пространственные структуры.

Для полимеров с гибкими молекулами наряду с пачками возможно образование сферических частиц, включающих одну молекулу полимера, свернувшуюся в клубок — глобулу.

Кроме фазовых состояний у полимеров различают физические состояния. В зависимости от температуры аморфные полимеры могут существовать в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В этих физических состояниях полимеры обладают различными свойствами, в частности, механическими. Поэтому температуру переходов из одного состояния в другое обычно определяют по способности полимерного материала к какой-нибудь деформации под действием постоянного напряжения при постепенном повышении температуры. Этот метод исследования полимеров получил название *термомеханического метода*, а графическая зависимость деформации от

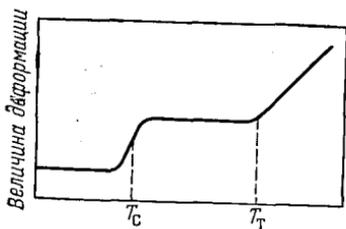


Рис. 104. Термомеханическая кривая.

температуры — *термомеханической кривой* (рис. 104). Первый участок соответствует стеклообразному состоянию полимеров. Деформация в этой области очень мала и практически не зависит от температуры. Такое состояние возможно при значительном преобладании сил межмолекулярного взаимодействия над энергией теплового движения молекул. Вращение звеньев и перемещение макромолекул относительно друг друга невозможно.

Резкое изменение механических свойств наблюдается при температурах выше T_c — температуры стеклования. Участок кривой от температуры стеклования T_c до температуры текучести T_t соответствует высокоэластическому состоянию. Это состояние является характерным признаком полимерных веществ. Полимеры в высокоэластическом состоянии способны к обратимой деформации, т. е. обладают *эластичностью*. Действие любого напряжения на полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, вызывает изменение конформации скрученных молекул. При снятии напряжения молекулы стремятся возвратиться в свое первоначальное состояние. Такое свойство макромолекул и придает полимерам эластичность. Типичным представителем таких полимеров являются каучуки. При растягивании или сжатии каучука он легко деформируется, но при снятии напряжения возвращается в первоначальное состояние.

При температуре выше температуры текучести T_t воздействие механических сил приводит к необратимой деформации полимерного материала. Это связано с увеличением подвижности отдельных звеньев макромолекул и уменьшением межмолекулярных сил, в результате чего становится возможным перемещение макромолекул относительно друг друга. Такое состояние полимера называется *вязкотекучим*.

Свойство твердых тел необратимо изменять свои размеры и форму под действием механических нагрузок, называется *пластичностью*. У полимеров пластичность появляется при температурах более высоких, чем температура текучести, это свойство связано с взаимным перемещением гибких макромолекулярных цепей или пачек. Все факторы, уменьшающие межмолекулярное взаимодействие, увеличивают пластичность.

Высокая пластичность обуславливает возможность переработки полимерных материалов — вытягивание из них нитей, пленок, труб, формирование различных деталей. Обычно пластичность увеличивают добавлением к полимеру особых веществ — пластификаторов. Пластификаторы — это низкомолекулярные вещества, легко диффундирующие в полимеры. Молекулы пластификатора раздвигают макромолекулы или пачки макромолекул, окружают их мономолекулярным слоем и экранируют химические группы, осуществляющие межмолекулярную связь в полимере. В большинстве случаев с увеличением пластичности повышается эластичность полимерного материала, снижается температура его стеклования.

Увеличение числа межмолекулярных связей, т. е. усиление межмолекулярного взаимодействия, придает полимерным материалам большую механическую прочность. В производстве резины этот процесс называют вулканизацией. Сущность его заключается в соединении макромолекул каучука полисульфидными связями в пространственную сетку. При введении в каучук 0,5—5% серы получается мягкая эластичная резина. С увеличением содержания серы возрастает число межмолекулярных, «мостичных» связей и увеличивается жесткость резины. Присоединение к каучуку до 50% серы приводит к образованию жесткого неэластичного материала — эбонита.

В настоящее время в различных отраслях народного хозяйства широко применяются клеи на основе эпоксидных смол. Эпоксидные смолы представляют собой линейные полимеры, при обычных условиях находящиеся в вязкотекучем состоянии. Непосредственно перед склеиванием в эпоксидную смолу вносят

какой-либо отвердитель, который «сшивает» линейные молекулы полимера в прочную пространственную сетку.

Таким образом, механические свойства полимерных материалов (эластичность, пластичность, прочность) определяются в значительной степени характером межмолекулярных связей. Разрушая эти связи или создавая их, можно изменять свойства полимерных материалов в нужном направлении.

Основной составной частью пшеничного теста, определяющей его структурно-механические свойства, является нерастворимый белок, который с водой дает упругую, пластичную, способную растягиваться массу — клейковину. Для улучшения физических свойств теста в него иногда вводят при замесе небольшие количества неионогенных пищевых ПАВ. Адсорбируясь на пачках белковых макромолекул, молекулы ПАВ ослабляют межмолекулярные связи в клейковине и увеличивают пластичность теста. В данном случае добавляемое к тесту ПАВ является пластификатором.

В состав белков клейковины входят остатки цистеина — аминокислоты, содержащей сульфгидрильную группу —SH. Окисление этих групп кислородом воздуха при замесе теста или специально добавляемыми к тесту улучшителями окислительного действия (бромат калия, подат калия, аскорбиновая кислота) приводит к образованию дисульфидных —S—S— мостичных связей между отдельными молекулами белка и их агрегатами (пачками). Это упрочняет клейковину теста, делая ее более плотной и жесткой.

§ 5. Взаимодействие полимеров с растворителями

При контакте полимера с растворителем всегда происходит его набухание. *Набухание* — это самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающийся увеличением его массы и объема. Набухание часто является начальным этапом растворения высокомолекулярных веществ. Различают ограниченное и неограниченное набухание.

При ограниченном набухании объем и масса полимера достигают определенных значений и дальнейший контакт полимера с растворителем не приводит к каким-либо изменениям. Ограниченно набухший полимер называется *студнем*. Неограниченное набухание характеризуется отсутствием предела набухания, с течением времени полимер поглощает все большее количество жидкости и в результате набухание переходит в растворение. Примером ограниченного набухания является набухание резины в бензине; набухание каучука в этом же растворителе неограниченно. На характер набухания влияет температура. Так, желатин и агар в холодной воде набухают до определенного предела, т. е. ограничено, при нагревании же они набухают неограниченно и растворяются.

Причиной набухания является диффузия молекул низкомолекулярного растворителя в высокомолекулярное вещество. Между макромолекулами полимера обычно имеются небольшие пространства, размер которых соизмерим с размером молекул растворителя. Благодаря этому молекулы низкомолекулярной жидкости достаточно быстро проникают между макромолекулами, раздвигая молекулярные цепи. Если макромолекулы полимера гибкие, то благодаря их тепловому движению диффузия растворителя

облегчается. Полимеры с жесткими молекулярными цепями всегда набухают значительно хуже.

Таким образом, набухание можно представить как одностороннее смешивание, при котором молекулы низкомолекулярного вещества благодаря большой подвижности проникают в пространство между молекулами высокомолекулярного вещества.

В большинстве случаев набухание включает не только простую диффузию молекул жидкости в полимер, но и сольватацию макромолекул. Макромолекулы полимеров состоят из полярных и неполярных атомных групп. При взаимодействии же высокомолекулярного вещества с растворителем сольватируется не вся макромолекула. Если растворитель полярен, то сольватируются полярные группы макромолекул, если неполярен, то сольватируются неполярные группы. В зависимости от того, каких групп в полимере больше, он будет набухать в полярном или неполярном растворителе. Обычно набухание — избирательное явление, т. е. полимер набухает в жидкостях, близких к нему по химическому строению. Так, углеводородные полимеры типа каучуков набухают в неполярных жидкостях — бензине, бензоле. Полимеры, в состав молекул которых входят полярные группы, набухают в полярных растворителях (воде, спиртах).

Процесс набухания можно разбить на две основные стадии. На первой стадии набухания низкомолекулярный растворитель, диффундируя в высокомолекулярное вещество, сольватирует его макромолекулы. Образование сольватной оболочки молекулы полимера сопровождается выделением тепла, поэтому первая стадия набухания характеризуется положительным тепловым эффектом.

Теплота набухания зависит от природы полимера и растворителя. Она наибольшая при набухании в воде полимеров, содержащих большое число полярных групп. При набухании неполярного полимера в неполярной жидкости тепловой эффект очень невелик.

Молекулы растворителя в сольватной оболочке отличаются плотной упаковкой из-за ориентации их около сольватируемых групп и, следовательно, растворитель в сольватной оболочке имеет более высокую плотность. Вследствие сжатия растворителя в сольватных оболочках на первой стадии набухания наряду с увеличением объема полимера наблюдается уменьшение суммарного объема всей системы. Сумма объемов полимера до набухания и поглощенной полимером жидкости больше, чем объем набухшего полимера. Это явление называется *внутренним сжатием* или *контракцией*.

На второй стадии набухания, идущей без теплового эффекта, а иногда с отрицательным тепловым эффектом, наблюдается обычно основное увеличение объема полимера. На этой стадии набухания молекулы жидкости диффундируют в полимер и происходит смешивание больших и гибких макромолекул с молекулами рас-

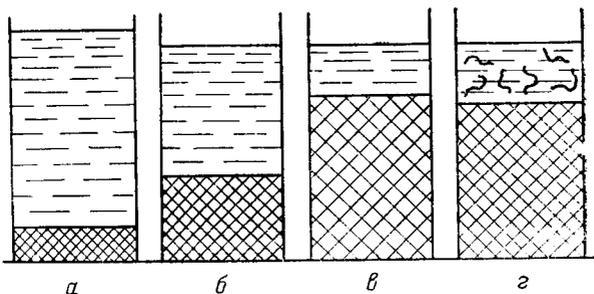


Рис. 105. Стадии ограниченного набухания:

а — система полимер+растворитель до набухания; *б* — первая стадия набухания; *в* — вторая стадия набухания; *г* — вторая стадия набухания с частичным растворением полимера.

творителя. Из-за односторонней диффузии, характеризующей эту стадию, ее иногда называют осмотической.

Иногда на второй стадии набухания происходит переход некоторого числа макромолекул в низкомолекулярный растворитель. Ограниченное набухание заканчивается на второй стадии, неограниченное набухание приводит к растворению полимера.

Стадии набухания иллюстрирует рис. 105. На первой стадии набухания (рис. 105*б*) при увеличении объема полимера объем всей системы несколько уменьшается (контракция). На второй стадии объем набухшего полимера по сравнению с первоначальным объемом увеличивается (рис. 105*в*), но при этом возможно и частичное растворение полимера (рис. 105*г*).

Набухание полимера характеризуется *степенью набухания*:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (\text{XII.1})$$

где m_0 и m — масса полимера до и после набухания.

Степень набухания зависит от прочности межмолекулярных связей в полимере и энергии сольватации. Если для линейного полимера работа, которую надо затратить на разрыв слабых вандер-ваальсовых сил, меньше, чем энергия сольватации, то набухание будет неограниченным. Если в полимере есть мостичные связи, то энергии сольватации может быть недостаточно для их разрыва. Тогда набухание будет ограниченным и тем меньшим, чем прочнее межмолекулярные связи. Так, натуральный каучук (линейный полимер) неограниченно набухает (растворяется) в бензине, резина (вулканизированный каучук) набухает ограниченно, эбонит (каучук+50% серы) совершенно не набухает.

На степень ограниченного набухания влияет также температура. Если набухание ограничивается только первой, сольватационной стадией, являющейся экзотермическим процессом, то степень набухания с повышением температуры уменьшается. Вторая стадия набухания может быть эндотермическим процессом, тогда степень набухания должна увеличиваться с повышением температуры.

Если набухание высокомолекулярного вещества идет в каком-либо ограниченном пространстве, препятствующем увеличению объема, то возникает давление набухания, достигающее на начальной стадии набухания нескольких мегапаскалей. Оно может стать причиной разрыва емкостей, заполненных набухающими материалами. При хранении и перевозке многих пищевых продуктов, таких как зерно, крупа, мука, необходимо учитывать возможность их набухания. Известен случай, когда стальной корпус судна был разорван набухшим в его трюме зерном.

§ 6. Набухание в технологии пищевых производств

Для многих технологических процессов в пищевой промышленности набухание имеет очень большое значение.

Для хлебопекарного производства и производства мучных кондитерских изделий основным сырьем является мука. Главные составные части муки — белок и крахмал — по своему строению являются типичными высокомолекулярными веществами. При смешивании муки с водой частицы ее набухают и слипаются друг с другом в относительно однородную массу, образуя тесто. Однако набухание основных компонентов муки — белка и крахмала — по своему характеру различно. Процесс набухания нерастворимого в воде белка муки, образующего клейковину, протекает в две стадии. На первой стадии идет гидратация макромолекул белка, на второй стадии происходит осмотическое связывание воды. Белки муки при набухании поглощают количество воды, превышающее больше, чем в два раза их массу. Причем основная часть воды, около 75%, связывается осмотически. В отличие от белков зерна крахмала связывают воду только гидратационно, и их объем увеличивается незначительно.

Способность белков муки к набуханию определяет физические свойства теста. Если белок набухает ограниченно, связывая достаточно большое количество воды, то образующееся тесто будет эластичным и плотным по консистенции. Неограниченное набухание белков, т. е. переход части их в растворенное состояние делает тесто жидким по консистенции, липким и мажущимся, т. е. физические свойства теста ухудшаются.

В производстве спирта одной из важнейших технологических операций является разваривание сырья — картофеля или зерен злаков. От правильного проведения этого процесса зависит выход спирта. Основная цель разваривания заключается в полном нарушении клеточной структуры сырья и растворении крахмала. Для лучшего разваривания сырья предварительно прогревают паром (запаривают), при этом оно интенсивно набухает. До температуры 50 °С крахмал набухает незначительно, гораздо меньше, чем белки, но при температуре выше 60 °С набухание крахмала резко увеличивается. При 90 °С давление набухания возрастает, обо-

лочки зерна разрываются и освобождается частично клейстеризованный крахмал.

Набухание является обязательным процессом при замачивании зерна в производстве солода, являющегося основным сырьем пивоваренных и квасоваренных заводов.

В мукомольной промышленности зерно, главным образом пшеничное, подвергают гидротермической обработке, т. е. при несколько повышенных температурах (до 50 °С) зерно увлажняют. В основе этого процесса лежит набухание. Для зерна характерно ограниченное набухание, при котором оно увеличивается в объеме. Вследствие того, что зерно набухает неравномерно, в нем появляются зоны повышенного давления набухания, т. е. зоны внутреннего напряжения. Это ослабляет силы взаимодействия между отдельными частями зерна и облегчает его разрушение при размоле.

В производстве кукурузного крахмала одной из технологических операций является замачивание кукурузного зерна перед помолем. Замачивание проводится специально для размягчения зерна и создания оптимальных условий для его измельчения и последующего выделения крахмала. К концу замачивания зерно поглощает до 45% воды и увеличивается в объеме.

В производстве жележных кондитерских изделий (мармелада) используются природные студнеобразователи — агар и агароид, сложные высокомолекулярные вещества типа полисахаридов с линейными макромолекулами. Эти вещества в холодной воде не растворяются, но ограниченно в ней набухают. Поэтому первой технологической операцией производства жележного мармелада с применением агара или агароида является замачивание их в холодной воде, где они набухают в течение 1—2 ч. Только после этого набухший агар или агароид растворяют в горячей воде.

§ 1. Общая характеристика растворов высокомолекулярных соединений

При неограниченном набухании высокомолекулярные вещества могут растворяться и образовывать растворы. Эти растворы по ряду свойств похожи на обычные коллоидные растворы (золи), но вместе с тем имеются различия. Сходство между растворами высокомолекулярных соединений и золями обусловлено, главным образом, близостью размеров молекул высокомолекулярных соединений и коллоидных частиц. Молекулы высокомолекулярных соединений имеют форму вытянутой нити, длина которой значительно больше толщины. В растворе эта нить свернута в рыхлый клубок, по форме напоминающий вытянутый эллипсоид вращения. Поэтому и в типичных золях, и в растворах полимеров содержатся частицы почти одинаковых размеров, что и придает этим двум дисперсным системам некоторые одинаковые свойства. Благодаря большим размерам коллоидных частиц и макромолекул для растворов полимеров, так же как и для зелей, характерна малая скорость диффузии частиц, неспособность их проникать через полупроницаемые перегородки. В свое время это послужило основанием считать растворы высокомолекулярных соединений коллоидными растворами. Однако по ряду признаков растворы высокомолекулярных соединений отличаются от растворов коллоидных.

1. Растворение высокомолекулярных веществ, так же как и растворение низкомолекулярных, идет самопроизвольно. Для получения же типичных коллоидных растворов в большинстве случаев необходимы специальные методы, так как при образовании золя увеличивается поверхность системы, а, следовательно, увеличивается поверхностная энергия.

2. Всякий коллоидный раствор является системой гетерогенной. Растворы же высокомолекулярных соединений в хороших растворителях и при не очень высоких концентрациях — системы гомогенные.

3. Растворы полимеров достаточно стойки и не изменяются со временем. Коллоидные растворы принципиально неустойчивы, для них характерна тенденция к увеличению размеров частиц, т. е. они постепенно переходят в более устойчивое состояние с меньшей поверхностной энергией. Следовательно, растворы полимеров находятся в состоянии устойчивого термодинамического равновесия, а коллоидные растворы являются термодинамически неустойчивыми системами.

4. Растворение высокомолекулярного соединения и получение устойчивого раствора не требует какого-либо стабилизатора. Для образования золя и сохранения его устойчивости необходим стабилизатор.

5. Золи обычно имеют очень малую концентрацию, низкое и нестабильное осмотическое давление, вязкость их мало отличается от вязкости дисперсионной среды. Растворы полимеров могут быть более концентрированными, иметь вполне измеримое осмотическое давление и их вязкость всегда значительно выше вязкости растворителя.

Таким образом, растворы высокомолекулярных соединений по своим основным признакам нельзя считать коллоидными растворами. Это истинные молекулярные растворы, образующиеся самопроизвольно, термодинамически устойчивые и не нуждающиеся в стабилизаторе.

Однако следует иметь в виду, что высокомолекулярные вещества могут быть получены в коллоидном состоянии, если в качестве дисперсионной среды взять жидкость, в которой они молекулярно не растворяются или растворяются плохо. В этом случае макромолекулы свертываются в достаточно плотный клубок, который можно считать отдельной фазой. Такие дисперсные системы ничем не отличаются от обычных зольей.

В концентрированных растворах высокомолекулярных соединений в результате столкновений макромолекул друг с другом возможно их взаимодействие с образованием ассоциатов. Подобные ассоциаты получаются и в растворах низкомолекулярных веществ, но там они очень неустойчивы и быстро разрушаются. Ассоциаты же из макромолекул более устойчивы, и при достаточно высокой концентрации и низкой температуре они могут образовывать новую фазу.

§ 2. Осмотическое давление и вязкость растворов высокомолекулярных соединений

Наличие в растворах высокомолекулярных соединений вытянутых гибких макромолекул влияет на такие свойства растворов, как осмотическое давление и вязкость.

Осмотическое давление растворов низкомолекулярных веществ подчиняется закону Вант-Гоффа, который может быть записан в такой форме:

$$\pi = \frac{c}{M} RT \quad (\text{XIII.1})$$

где c — массовая концентрация; M — масса 1 моля.

Для выражения осмотического давления растворов высокомолекулярных соединений в это уравнение вводится дополнитель-

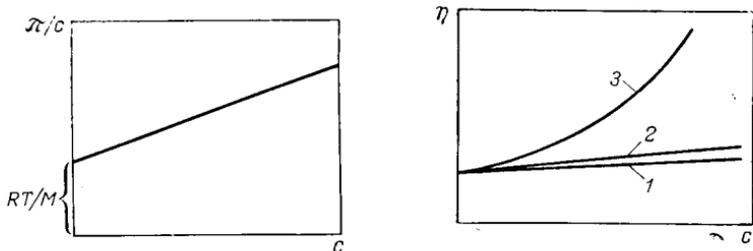


Рис. 106. Зависимость π/c от концентрации c раствора полимера.

Рис. 107. Зависимость вязкости от концентрации раствора низкомолекулярного вещества (1), золя (2), раствора полимера (3).

ный член, учитывающий взаимодействие гибких макромолекул в растворе друг с другом и с растворителем

$$\pi = cRT/M + bc^2 \quad (\text{XIII.2})$$

где b — постоянная, зависящая от природы растворителя и растворенного вещества.

Это уравнение можно написать и в такой форме, разделив правую и левую часть на c :

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + bc \quad (\text{XIII.3})$$

Графическая зависимость величины π/c от c имеет вид прямой, не проходящей через начало координат (рис. 106). Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен RT/M . Определив осмотическое давление раствора какого-либо высокомолекулярного вещества при нескольких массовых концентрациях, строят графическую зависимость π/c от c и продолжив полученную прямую до пересечения с осью ординат, находят RT/M , а затем M . Определение молекулярной массы полимера по осмотическому давлению разбавленных растворов является одним из самых распространенных методов. Естественно, что определяемая молекулярная масса полимера будет средней величиной.

По вязкости растворы высокомолекулярных веществ резко отличаются от растворов веществ низкомолекулярных и от золь. При одной и той же концентрации вязкость растворов полимеров значительно выше вязкости растворов низкомолекулярных веществ и с увеличением концентрации она быстро возрастает (рис. 107). Такая высокая вязкость растворов высокомолекулярных соединений, даже при низкой концентрации, объясняется наличием в системе длинных гибких макромолекул. Вязкость жидкости можно определить как сопротивление жидкости передвижению одного ее слоя относительно другого. Громадные, вытянутые и гибкие макромолекулы увеличивают силу трения между слоями, т. е. увеличивают вязкость.

Для характеристики вязкости очень разбавленных растворов полимеров, в которых макромолекулы не взаимодействуют друг с другом, Штаудингером* предложено следующее уравнение:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{уд} = kMc \quad (\text{XIII.4})$$

где η и η_0 — вязкость раствора и растворителя соответственно; $\eta_{уд}$ — удельная вязкость раствора; k — константа для каждого полимергомологического ряда; M — молекулярная масса полимера; c — концентрация раствора, выраженная в «основных молях» на литр. «Основной моль» — число граммов полимера, равное молекулярной массе мономера, из которого построена макромолекула.

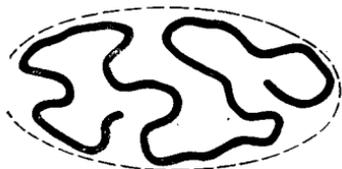
Константу k определяют, измеряя молекулярную массу наиболее низкомолекулярных членов данного полимергомологического ряда каким-либо другим методом, например, криоскопическим. (Полимергомологи — это полимеры, макромолекулы которых построены из одинаковых звеньев и отличаются друг от друга только молекулярной массой).

Вязкость раствора, по Штаудингеру, прямо пропорциональна молекулярной массе растворенного полимера и концентрации раствора. Уравнением (XIII.4) часто пользуются для определения молекулярной массы полимеров. Однако этот метод применим только для веществ с молекулярной массой не более 80 000, макромолекулы которых можно считать жесткими. Макромолекулы с большей молекулярной массой уже способны изгибаться, поэтому они оказывают меньшее сопротивление потоку жидкости и результаты вычислений по уравнению Штаудингера будут неверными.

Вязкость раствора полимера зависит от природы растворителя. Это объясняется тем, что природа растворителя очень сильно влияет на форму макромолекул в растворе. В хороших растворителях молекула полимера сильно сольватирована, что придает ей жесткость и, следовательно, она имеет вытянутую форму. В плохих растворителях сольватация макромолекулы мала и ее отдельные части взаимодействуют друг с другом, в результате макромолекула сворачивается в более или менее плотный клубок (рис. 108). Чем лучше полимер растворяется в растворителе, тем более вытянуты макромолекулы и тем больше вязкость раствора.

С увеличением концентрации вязкость растворов полимеров не только возрастает непропорционально, но и течение этих растворов не подчиняется законам Ньютона и Пуазейля. Это проявляется в том, что коэффициент вязкости этих растворов не является постоянным, а уменьшается с увеличением градиента скорости течения растворов. В этом отношении достаточно концентрированные растворы полимеров становятся похожими на структурированные коллоидные системы с частицами вытянутой формы (см. гл. IX). С увеличением скорости течения растворов полиме-

* Штаудингер Герман (1881—1965), немецкий химик, Лауреат Нобелевской премии (1953).



ров гибкие макромолекулы распрямляются и ориентируются по направлению течения. Это снижает их гидродинамическое сопротивление движущейся жидкости и уменьшает вязкость раствора.

В растворах достаточно высокой концентрации возможно образование ассоциатов макромолекул, также имеющих вытянутую форму. Эти ассоциаты и макромолекулы, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать пространственные структуры, затрудняющие течение. Увеличение скорости течения ведет к разрушению этих структур и к снижению вязкости растворов полимеров. Разрушение сравнительно непрочных полимерных структур можно вызвать и чисто механическим путем — встряхиванием, перемешиванием. После прекращения механического воздействия структуры восстанавливаются и вязкость возрастает. Восстановление структуры растворов полимеров после разрушения показывает, что и для них характерна *тиксотропия*.

Увеличение концентрации полимера в растворе может привести к образованию настолько прочной структуры, что раствор теряет текучесть, т. е. превратится в *студень*.

Повышение температуры увеличивает интенсивность молекулярного движения, препятствует образованию ассоциатов и структур и, следовательно, снижает вязкость растворов полимеров.

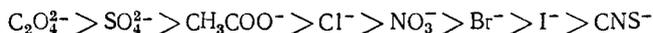
§ 3. Высаливание и коацервация

Как было указано выше, растворы высокомолекулярных соединений образуются самопроизвольно при контакте растворимого вещества с растворителем. Благодаря большому размеру молекул высокомолекулярных соединений растворение и распределение макромолекул в объеме идет сравнительно медленно и медленно достигается состояние равновесия. В равновесном состоянии растворы высокомолекулярных веществ агрегативно устойчивы, как и истинные растворы веществ низкомолекулярных.

Для выделения высокомолекулярного вещества из раствора необходимо уменьшить его растворимость, т. е. уменьшить способность среды растворять данное вещество. Обычно для выделения высокомолекулярного вещества из водного раствора к нему добавляют какой-либо электролит. Этот процесс только внешне напоминает коагуляцию коллоидного раствора электролитами. Коагуляция золей происходит при очень невысокой концентрации электролита; для выделения же из раствора высокомолекулярно-

го вещества требуются очень большие концентрации электролита. Поэтому обычно этот процесс называют *высаливанием*.

При высаливании высокомолекулярных веществ из водных растворов основное значение имеет не заряд ионов электролита, как при коагуляции, а способность их к гидратации. Наибольшим высаливающим действием обладают анионы, которые по активности можно расположить в следующий ряд:



Чем больше способность иона к гидратации, тем сильнее он будет связывать растворитель и уменьшать его растворяющую способность.

Высаливание из водных растворов можно проводить не только электролитами, но и органическими веществами (спиртом, ацетоном), способными взаимодействовать с водой (гидратироваться) и понижать растворимость высокомолекулярного вещества. Уменьшение растворимости белка при добавлении к его водному раствору спирта используют для фракционирования белков — разделения на фракции с относительно одинаковой молекулярной массой. Растворимость белков, как и других полимеров, зависит от молекулярной массы. Чем она больше, тем растворимость хуже. Поэтому при добавлении к водному раствору белка небольшого количества спирта из раствора выделяется фракция с наибольшей молекулярной массой. Последовательно добавляя к раствору белка все новые порции спирта, можно разделить белок на любое число фракций. Каждая последующая фракция белка будет иметь меньшую среднюю молекулярную массу.

В растворах высокомолекулярных веществ при понижении температуры или при высаливании иногда наблюдается образование капелек второй жидкой фазы. Эта фаза является более концентрированным раствором высокомолекулярного вещества, приближающимся по свойствам к студню. Явление расслоения раствора высокомолекулярного вещества на две жидкие фазы получило название *коацервации*. Капельки фазы, более обогащенной высокомолекулярным веществом, затем соединяются в более крупные агрегаты и процесс заканчивается расслоением системы на два жидких слоя. Один из них представляет собой концентрированный вязкий раствор полимера, другой слой — разбавленный раствор того же полимера.

§ 4. Высокомолекулярные электролиты

Многие природные и синтетические полимеры содержат группы, способные диссоциировать, т. е. являются высокомолекулярными электролитами. При диссоциации таких полимеров образуются подвижные ионы и многозарядный полимерный макроион. Высокомолекулярные электролиты, или полиэлектролиты, по ха-

рактору диссоциации их ионогенных групп можно разбить на следующие три вида.

1. Полиэлектролиты, содержащие кислотные группы, например —COOH или —OSO₃H. К таким полиэлектролитам относятся агар, окисленный крахмал, пектин. В состав макромолекул агара входят группы —OSO₃H, в молекулах окисленного крахмала и пектина есть группы —COOH. В некоторых случаях ион водорода в этих группах заменен катионом металла.

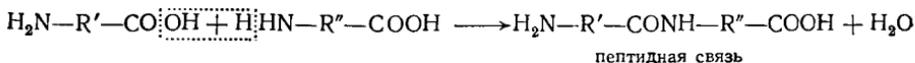
2. Полиэлектролиты, содержащие только основные группы, например аминогруппу —NH₂ (—NH₃OH). Такие полиэлектролиты в природе не встречаются, они могут быть получены синтетическим путем. Эти полиэлектролиты имеют большое практическое значение. К ним относятся, например, многие анионообменные смолы — аниониты.

3. Полиэлектролиты, в макромолекулах которых чередуются кислотные и основные группы. Такие полиэлектролиты можно назвать полимерными амфотерными электролитами или полиамфолитами. К полиамфолитам относится самый сложный и самый важный для живых организмов класс полимеров — белки.

§ 5. Белки и свойства их растворов

Макромолекулы белков построены в основном из различных α-аминокислот. Схематически общую формулу аминокислоты можно изобразить так: H₂N—R—COOH, где R — углеводородный радикал. Аминокислоты отличаются друг от друга строением углеводородного радикала R и числом содержащихся групп —COOH и —NH₂. Некоторые аминокислоты содержат по одной группе —NH₂ и —COOH, другие содержат две группы —COOH и одну —NH₂, у третьих, наоборот, есть две NH₂-группы и одна группа —COOH. В зависимости от этого аминокислоты могут иметь кислотные или основные свойства.

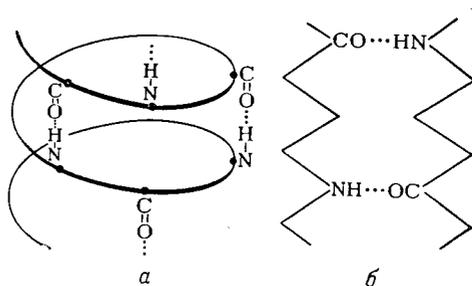
Аминокислоты в белках связаны последовательно пептидными связями:



Молекулярная цепочка, построенная из остатков аминокислот, соединенных пептидными связями, называется полипептидом.

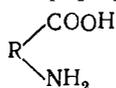
Молекулярная масса белка колеблется в очень широких пределах. Есть простейшие белки с молекулярной массой меньше 10.000, которые нельзя отнести к высокомолекулярным соединениям, и есть белки с молекулярной массой в несколько миллионов. Если принять среднюю молекулярную массу аминокислотного остатка, равной 115, то получим, что число аминокислотных остатков в молекулах белка составит от нескольких десятков до миллионов.

Рис. 109. Структура полипептидных цепей белка:
 а — спираль; б — лента; ... — водородная связь.



В состав полипептидной цепи может входить до 20 различных аминокислот. Одни из них имеют две группы $-\text{NH}_2$, другие — две группы $-\text{COOH}$.

Полипептидная связь образуется за счет группы $-\text{NH}_2$ одной молекулы аминокислоты и группы $-\text{COOH}$ другой молекулы; оставшиеся свободные группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ будут распределяться по всей длине полипептидной цепи. Схематически полипептид можно представить следующей формулой

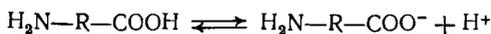


где R — углеводородная цепь, содержащая в виде коротких боковых цепей ионогенные группы $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$.

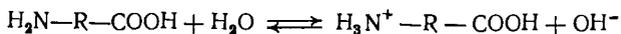
В макромолекулу белка входит одна или несколько полипептидных цепей. Эти полипептидные цепи или закручиваются в спираль, витки которой закреплены внутримолекулярными водородными связями, или не образуют спиралей, а располагаются параллельно, в виде лент (рис. 109).

Свойства белка обусловлены пространственным строением его макромолекул. По форме макромолекул белки делятся на фибриллярные и глобулярные. Фибриллярные белки состоят из макромолекул, имеющих вид тонких вытянутых нитей. В эту группу входят белки мышечных тканей и кожных покровов, белки волос, шерсти, шелка. При комнатной температуре эти белки нерастворимы в воде, но могут набухать в ней. При повышенной температуре некоторые из них (желатин) растворяются с образованием очень вязких растворов. Глобулярные белки состоят из макромолекул эллипсоидальной, реже шаровидной формы. Они хорошо растворимы в воде, причем вязкость их растворов невелика. К ним относятся белки крови, молока.

Наличие в макромолекулах белков двух ионогенных групп: основной $-\text{NH}_2$ и кислотной $-\text{COOH}$ сообщает белкам амфотерные свойства. В водных растворах макромолекула белка может диссоциировать как кислота:

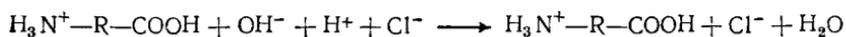


и как основание:

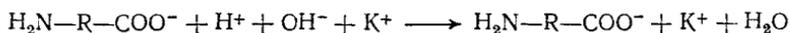


В кислой среде, содержащей избыток водородных ионов, ионизация карбоксильных групп будет подавлена и макромолекула бел-

ка приобретает положительный заряд в результате следующей реакции:



В щелочной среде белок ведет себя как кислота



и макромолекула белка будет приобретать отрицательный заряд. Очевидно, должна существовать такая концентрация ионов водорода, при которой число ионизированных основных групп равно числу ионизированных кислотных групп, при этом число как тех, так и других групп должно быть минимальным. Такое состояние белка, при котором число ионизированных основных и кислотных групп в молекуле одинаково, называется *изоэлектрическим состоянием*, а значение рН, которое соответствует изоэлектрическому состоянию, называется *изоэлектрической точкой* белка.

Большинство природных белков содержит значительные количества дикарбоновых аминокислот, т. е. кислот с двумя карбоксильными группами. Поэтому эти белки являются более сильными кислотами, чем основаниями. Изоэлектрическая точка таких белков находится в области рН ниже 7 и для ее достижения в раствор белка нужно ввести некоторое количество кислоты для подавления ионизации карбоксильных групп.

От реакции среды и характера диссоциации белковой макромолекулы зависит форма ее в растворе. При диссоциации только по кислотному или только по основному типу в макромолекулярной изогнутой гибкой цепи появятся одноименные заряды, распределенные по всей ее длине. Под действием сил электростатического отталкивания положительных или отрицательных зарядов макромолекула растягивается. В изоэлектрическом состоянии в макромолекуле чередуются разноименно заряженные группы, которые притягиваются друг к другу и тем самым сжимают или даже скручивают макромолекулу (рис. 110).

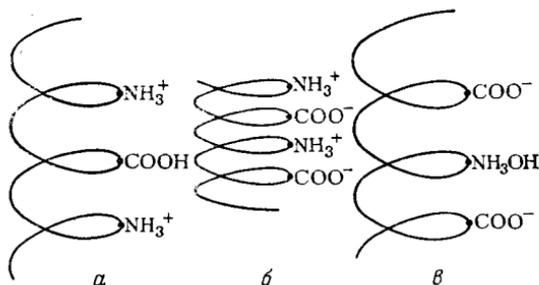
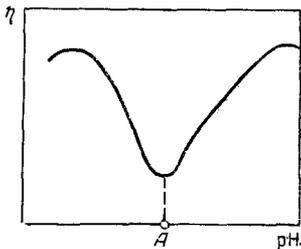


Рис. 110. Форма макромолекулы белка в кислой среде (а), в изоэлектрической точке (б) и в щелочной среде (в).

Рис. 111. Зависимость вязкости раствора белка от рН среды.

А — изоэлектрическая точка.



Изменение формы макромолекулы белка в зависимости от реакции среды определяет свойства белковых растворов. В изоэлектрическом состоянии молекулы белка свернуты в плотный клубок и занимают небольшой объем. С увеличением или уменьшением рН молекулы распрямляются и объем клубка увеличивается. Чем больший объем занимает макромолекула, тем в большей степени она препятствует течению жидкости, т. е. в большей степени увеличивается вязкость. По изменению вязкости раствора белка в зависимости от рН можно найти изоэлектрическую точку белка; ей соответствует минимальное значение вязкости (рис. 111). Аналогичный характер имеет также зависимость степени набухания белка от рН среды. Степень набухания минимальна в изоэлектрической точке.

§ 6. Применение высокомолекулярных веществ для защиты коллоидных растворов и флокуляции

Коллоидные растворы при добавлении к ним даже очень небольших количеств электролита обычно легко коагулируют. Растворы же высокомолекулярных веществ более устойчивы к действию электролитов, для их разрушения необходимо создать очень высокую концентрацию электролитов. Если же прибавить раствор высокомолекулярного вещества к коллоидному раствору, то последний также приобретает устойчивость к действию электролитов. Это явление получило название *коллоидной защиты*.

Защитным действием по отношению к коллоидным растворам в воде обладают белки, полисахариды, пектиновые вещества. Механизм защитного действия сводится к адсорбции молекул высокомолекулярного вещества на поверхности частиц золя. Адсорбируясь на частицах гидрозолей, макромолекулы белков и других растворимых в воде полимеров располагаются на поверхности твердой фазы так, что их гидрофильные (полярные) группы обращены к воде. Благодаря этому усиливается гидратация частиц. Если в состав полимера входят ионогенные группы, способные к диссоциации, то защитный слой сообщает частице и достаточно высокий электрокинетический потенциал. Гидратная оболочка вместе с высоким электрокинетическим потенциалом придает золю необходимую для него агрегативную устойчивость. Для разрушения такого золя необходимо прибавить к нему такое же большое количество электролита, как и для высаливания защищающего полимера из его раствора.

Примером практического использования защитного действия полимеров могут служить лекарственные бактерицидные препараты — протаргол и колларгол. Они представляют собой гидрозоли серебра, защищенные белками. Устойчивость их так велика, что их можно высушить до состояния порошка, который в воде снова образует высокодисперсный золь. Адсорбированный на поверхности коллоидных частиц белок не снижает бактерицидного действия серебра.

Одним из нежелательных явлений в виноделии является помутнение вина. Это связано с потерей агрегативной устойчивости коллоидных частиц, находящихся в вине, и образованием достаточно крупных агрегатов. Однако в вине содержатся и высокомолекулярные соединения, обладающие защитным действием. Это, главным образом, камеди — соли высокомолекулярных кислот, состоящих из остатков гексоз и пентоз. Если содержание защитных веществ в вине достаточно большое, то оно будет стойким к помутнению. Искусственное введение в вино камеди предупреждает помутнение даже при хранении вина в неблагоприятных условиях.

В некоторых случаях добавление к коллоидному раствору высокомолекулярного вещества в количествах, недостаточных для защиты, снижает устойчивость золя. Это явление обычно наблюдается у полиэлектролитов с линейными макромолекулами. Оно объясняется тем, что макромолекула адсорбируется своими концами на разных коллоидных частицах и связывает их в один крупный агрегат. В результате коллоидные частицы образуют легко осаждаемые хлопья — флоккулы. Сам же процесс осаднения коллоидных частиц под влиянием полиэлектролитов получил название *флокуляции*.

Флокулянты широко используются для осаднения суспензий и зелей, особенно при очистке природных и сточных вод. Сточные воды горнодобывающей, металлургической, химической промышленности, а также промышленности строительных материалов, бумажных и текстильных фабрик содержат очень тонкие суспензии различных веществ, которые не осаждаются в отстойниках даже за несколько суток. Применение флокулянтов позволяет увеличить скорость осветления сточных вод в 5—10 раз. Во многих случаях целесообразно вводить флокулянты вместе с неорганическими электролитами — коагулянтами.

Флокулянты применяют также для очистки сточных вод предприятий пищевой промышленности. Сточные воды заводов растительных масел рекомендуется обрабатывать сульфатом алюминия (10—30 мг/л) и флокулянтом — полиэлектролитом (0,5 мг/л). Подвергают обработке флокулянтами сточные воды рыбо- и мясоперерабатывающих предприятий.

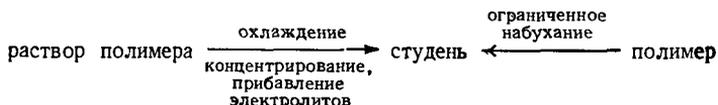
Помимо очистки сточных вод флокуляция используется в технологических процессах пищевых производств. Для осветления вина очень часто его обрабатывают бентонитовыми глинами (бентонитом). Бентонитовые глины образуют в вине высокодисперс-

ную суспензию, частицы которой, медленно осаждаваясь, хорошо адсорбируют белки, сообщающие вину мутность. Для ускорения осаждения бентонитовой суспензии применяют различные флокулянты — полиэлектролиты, например, полиакриламид, который содержит группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$. Комбинированная обработка вина бентонитом и полиакриламидом значительно сокращает продолжительность процесса осветления.

§ 7. Студни

Студнями называются поликомпонентные нетекучие системы, содержащие высокомолекулярное вещество и низкомолекулярную жидкость. Студни можно рассматривать также как раствор полимера в низкомолекулярной жидкости, который потерял текучесть, или как сильно набухший полимер, который, поглотив большое количество жидкости, все же текучим не стал.

Возможны два принципиально различные способа получения студней. Студень можно получить из раствора полимера при его охлаждении, увеличении концентрации (выпаривании) или при добавлении в небольших количествах электролита; по другому способу студень получают при ограниченном набухании полимера в низкомолекулярной жидкости:



Отсутствие текучести у студней, содержащих в избытке растворитель, может быть объяснено только образованием относительно устойчивых связей между молекулами высокомолекулярных веществ или их агрегатами. Если полимер содержит ионогенные группы, то в результате диссоциации образуются положительно или отрицательно заряженные группы. Взаимодействие этих групп, несущих противоположные по знаку заряды, является одной из причин образования межмолекулярных связей. Полярные группы макромолекул также могут взаимодействовать друг с другом. В некоторых случаях возможно образование и водородных связей, и обычных химических связей.

Эти связи, возникающие между любыми участками гибких макромолекул, соединяют их в пространственную сетку (рис. 112). В ячейках этой сетки находится низкомолекулярная жидкость. Формирование и постепенное упрочнение пространственной макромолекулярной сетки является причиной потери раствором полимера текучести, т. е. перехода его в студнеобразное состояние. Иногда отдельные участки макромолекул ориентируются параллельно друг другу, создавая области с упорядоченным строением.

Застудневание не сопровождается заметным тепловым эффектом или изменением объема системы, что объясняется сравни-

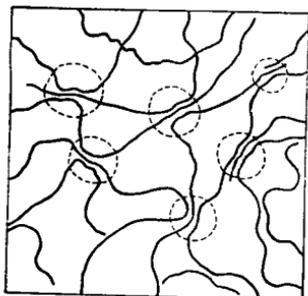


Рис. 112. Схема образования макромолекулярной сетки. Пунктиром выделены области упорядоченного строения.

тельно небольшим числом образовавшихся межмолекулярных связей. Повышение температуры, как правило, препятствует студнеобразованию. Это объясняется тем, что по мере увеличения кинетической энергии макромолекул их отдельные участки начинают совершать колебательно-вращательные движения,

что приводит к разрыву межмолекулярных связей и разрушению пространственной структуры. Понижение температуры, наоборот, способствует возникновению и упрочению межмолекулярных контактов, т. е. приводит к застудневанию. Однако переход раствора в студень совершается при охлаждении непрерывно и не характеризуется какой-либо определенной температурой.

Большое влияние на процесс студнеобразования в водных растворах амфотерных высокомолекулярных электролитов имеет значение рН раствора. Застудневание лучше всего идет при значениях рН, близких к изоэлектрической точке. В изоэлектрическом состоянии по всей длине макромолекулярной цепи распределены противоположно заряженные группы, которые взаимодействуя с такими же группами других молекул, способствуют установлению межмолекулярных связей.

Наличие у студней пространственной молекулярной сетки подтверждается результатами наблюдений за скоростью диффузии в студни низкомолекулярных веществ. В студнях невысоких концентраций диффузия низкомолекулярных веществ идет практически с такой же скоростью, что и в чистом растворителе. Это возможно только при достаточно больших промежутках между макромолекулами, соединенными друг с другом в трехмерную структуру. С увеличением концентрации студня или с возрастанием размера диффундирующих частиц скорость диффузии уменьшается. Если размеры частиц диффундирующего вещества так велики, что частицы не могут пройти через петли макромолекулярной сетки, то диффузии вообще не будет. На этом основано применение полупроницаемых мембран, обычно являющихся типичными студнями. Примером практического использования полимерных полупроницаемых мембран является диализ, при котором маленькие молекулы или ионы легко диффундируют через мембрану, а крупные коллоидные частицы или макромолекулы задерживаются.

Диффузия в студнях лежит в основе эффективного метода разделения молекул по их размеру — гель-фильтрации. Этот метод позволяет отделять от макромолекул не только ионы солей, но и другие молекулы с низкой молекулярной массой. С помощью

гель-фильтрации можно отделить полисахариды от моносахаридов, белки от аминокислот и других низкомолекулярных соединений.

При гель-фильтрации раствор, содержащий разделяемые вещества, пропускают через колонку, заполненную зернами набухшего полимера. Молекулы, имеющие большой размер, не могут проникать внутрь этих зерен и проходят через колонку вместе с растворителем. Меньшие по размеру молекулы диффундируют в набухшие зерна и задерживаются ими. Затем эти молекулы вымывают из колонки чистым растворителем. Выбор полимера для гель-фильтрации определяется природой растворителя, размерами молекул и химическими свойствами разделяемых веществ.

Электропроводность студней мало отличается от электропроводности раствора, из которого они получены. Ионы свободно перемещаются в жидкой среде, легко проходя через макромолекулярную сетку.

Механические свойства студней, в частности их эластичность и упругость, зависят от концентрации. Чем больше концентрация студня, тем больше вероятность возникновения межмолекулярных связей и тем выше прочностные свойства студня. При комнатной температуре растворы желатины образуют достаточно прочные студни при концентрации 0,7—0,9%. Для агара эта концентрация равна 0,2%, для агароида — 0,8—1,0%.

Некоторые студни обладают тиксотропными свойствами. При механическом воздействии связи между макромолекулами могут разрушаться и система приобретает текучесть. С течением времени эти связи восстанавливаются и снова образуется студень.

У студней высокомолекулярных соединений часто наблюдается *синерезис* — отделение из студня жидкости, сопровождаемое уменьшением его размеров при сохранении общей формы. Способность к синерезису зависит от способа получения студня. Если студень получен в результате набухания полимера, то синерезис практически не наблюдается. Студень, полученный охлаждением раствора полимера, почти всегда подвержен синерезису. Очевидно, это связано с тем, что при образовании студня из раствора, система не успевает достигнуть состояния равновесия. Процесс установления связей между макромолекулами продолжается и в студне, что ведет к дальнейшему уменьшению его объема и выделению избытка жидкости.

В большинстве случаев синерезис — нежелательное явление. Так, основной причиной черствения хлеба, выражающегося в изменении физических свойств его мякиша, считают синерезис крахмала, клейстеризованного в процессе выпечки. Нежелателен синерезис при получении мармелада. У мармелада в результате синерезиса может отделяться жидкая фаза, мармелад «намокает» и теряет свои товарные качества.

Синерезис имеет важное биологическое значение. Он является одной из причин появления у биологических тканей (с увеличе-

нием возраста организма) новых качеств — большей жесткости и меньшей эластичности. Положительным примером синерезиса может служить самопроизвольное отделение жидкости от творога в процессе созревания сыра.

Студни и процессы студнеобразования имеют большое значение в технике и биологии. Получение искусственных волокон, различных клеев, взрывчатых веществ — все эти производства связаны с образованием студней.

Многие производственные процессы пищевой технологии основаны на студнеобразовании. Одним из наиболее типичных изделий пищевой промышленности со студнеобразной структурой является мармелад. Он представляет собой студень какого-либо высокомолекулярного вещества — студнеобразователя, в который добавлены сахар, кислоты и другие вкусовые и ароматизирующие вещества. Наиболее распространенными студнеобразователями, применяемыми в кондитерской промышленности, являются пектин, агар, агароид и окисленный крахмал. Они достаточно хорошо растворяются в горячей воде и при охлаждении их растворы переходят в студни.

Пектин, содержащийся в зрелых плодах и ягодах, образует достаточно прочный студень только в присутствии кислоты и сахара. Это объясняется тем, что в макромолекулу пектина входят карбоксильные группы, в воде они диссоциируют и макромолекула пектина превращается в отрицательно заряженный макроион. Для ослабления сил электростатического отталкивания необходима кислая среда, препятствующая диссоциации пектина. Сахар же уменьшает гидратацию молекул пектина, что также способствует их соединению друг с другом при образовании трехмерной структуры студня.

Студнеобразователи агар и агароид, получаемые из водорослей и окисленный крахмал, дают хорошие прочные студни и для них не требуется добавка сахара и кислоты.

В производстве пастилы и зефира сбитую холодную пенообразную массу, состоящую из сахара-паточного сиропа с пенообразователем, смешивают с горячим агаро-сахарным сиропом. При остывании происходит застудневание агарового раствора и образуется студнеобразный каркас, окружающий воздушные пузырьки пены.

Хлебопекарное, макаронное тесто и тесто, используемое для мучных кондитерских изделий, представляет собой набухший в воде белок — концентрированный студень с включенными в него зернами крахмала.

Очень велико и биологическое значение студней. Основным содержанием любой живой клетки является протоплазма, которую можно рассматривать как весьма подвижный студень, построенный, в основном, из молекул белка.

Вопросы для повторения

1. По какому признаку относят вещества к высокомолекулярным соединениям?
2. Каковы особенности строения молекул высокомолекулярных соединений?
3. Чем объясняется существование различных конформаций макромолекул?
4. В каких фазовых и физических состояниях могут находиться высокомолекулярные вещества?
5. Как изменяются свойства полимерного вещества при его пластификации и вулканизации?
6. Чем отличается высокомолекулярное вещество по характеру взаимодействия с растворителем от низкомолекулярного вещества?
7. Что такое набухание и какие стадии в нем различают?
8. По каким признакам растворы высокомолекулярных соединений принципиально отличаются от коллоидных растворов?
9. Как зависят осмотическое давление и вязкость растворов от молекулярной массы растворенного полимера?
10. Чем отличается высаливание высокомолекулярного вещества от коагуляции зольей электролитами?
11. Что такое коацервация?
12. Как влияет на свойства растворов белков изменение pH?
13. Что называется студнем?
14. Какие существуют методы получения студней?
15. Где используются особенности диффузии низкомолекулярных веществ в студнях?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Киреев В. А.* Краткий курс физической химии. М., Химия, 1978.
2. *Воюцкий С. С.* Курс коллоидной химии. М., Химия, 1975.
3. *Кизнецов В. В., Усть-Качкинцев В. Ф.* Физическая и коллоидная химия. М., Высшая школа, 1976.
4. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1974.
5. *Киселева Е. В. и др.* Сборник примеров и задач по физической химии. М., Высшая школа, 1970.
6. *Гамсева О. С.* Физическая и коллоидная химия. М., Высшая школа, 1977.

Таблица 1. Единицы измерения в Международной системе (СИ) и коэффициенты пересчета единиц других систем в единицы СИ

Название величины	Единицы СИ	Единицы в других системах	Коэффициент пересчета в единицы СИ
Длина	м	Å	10^{-10}
Объем	м^3	л	10^{-3}
Сила	Н	дин	10^{-5}
Работа, энергия, количество теплоты	Дж	эрг	10^{-7}
		кал	4,19
Давление	Па	л. атм.	$1,01 \cdot 10^5$
		атм	$1,01 \cdot 10^5$
		ат	$9,81 \cdot 10^4$
		дин/см ²	0,1
		мм рт. ст.	133
Температура	К	бар	10^5
		°С	$t + 273$
Вязкость (динамическая)	Па·с	П	0,1
		сП	10^{-3}
Поверхностное натяжение	Н/м	дин/см	10^{-3}
Плотность	кг/м ³	г/см ³	10^3
Электрическая проводимость удельная	См/м	Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	10^2

Таблица 2. Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц

Множитель	Приставки			Множитель	Приставки		
	Наименование	Обозначение			Наименование	Обозначение	
		русское	международное			русское	международное
10^{18}	экса	Э	E	10^{-1}	(деци)	д	d
10^{15}	пэта	П	P	10^{-2}	(санти)	с	c
10^{12}	тера	Т	T	10^{-3}	мили	м	m
10^9	гига	Г	G	10^{-6}	микро	мк	μ
10^6	мега	М	M	10^{-9}	нано	н	n
10^3	кило	к	k	10^{-12}	пико	п	p
10^2	(гекто)	г	h	10^{-15}	фемто	ф	f
10^1	(дека)	да	da	10^{-18}	атто	а	a

Примечание. В скобках указаны приставки, которые допускается применять только в наименовании единиц, получивших широкое распространение (например, декалитр, дециметр, сантиметр).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция 123 сл.
 Автокатализ 85
 Агрегативная
 неустойчивость 143
 — аэрозолей 178
 устойчивость 143, 159 сл.
 — коллоидных растворов 160 сл., 163
 — суспензий 170 сл.
 — эмульсий 173
 Агрегатное состояние 9—24
 Адсорбент(ы) 124, 128 сл.
 гидрофильные 128, 130
 гидрофобные 128 сл., 130
 Адсорбтив 123
 Адсорбционное понижение твердости 139 сл.
 Адсорбционные центры 126
 Адсорбция 123
 на границе между двумя несмешивающимися жидкостями 138
 — раствор — газ 135 сл.
 — твердое тело — газ 124 сл.
 — твердое тело — раствор 127 сл.
 избирательность 131
 изотерма 124 сл.
 — жирных кислот 130
 из многокомпонентных растворов 134 сл.
 молекулярная 127 сл.
 мономолекулярная 126
 обменная 132 сл.
 отрицательная 137
 из растворов 127 сл.
 электролитов 130 сл.
 Азеотропная смесь 65 сл.
 Азот жидкий 11
 Аккумулятор 119 сл.
 свинцовый 120
 Активность 96
 катализатора 88
 и концентрация 96
 поверхностная 137
 средний коэффициент 96 сл.
 электролита, средняя 97
 Алмаз 44 сл.
 Анизотропия 22
 Аниониты 132 сл.
 Антиокислитель 86
 Антиоксидант 86
 Аррениуса теория электролитической диссоциации 94 сл.
 Ассоциаты макромолекул 203
 Ассоциация 13
 Аэрозоль 144, 177—181
 Белки 9, 209
 изоэлектрическое состояние 210 сл.
 молекулярная масса 192, 208
 набухание 200
 строение 192, 197, 208 сл.
 теплота сгорания 31
 фракционирование 207
 Бетон ячеистый 183
 Биоаэрозоли 179 сл.
 Броуновское движение 150
 Буферное действие 98 сл.
 Ван-дер-Ваальса уравнение 11
 Вант-Гоффа
 закон 54 сл., 203
 правило 70
 уравнение 54
 Взрывоопасность пыли 180
 Вискозиметр 18
 капиллярный 18
 ротационный 19
 Внутреннее сжатие 198
 Вода 20 сл.
 дезодорация 127
 деминерализованная 132 сл.
 диаграмма состояния 43 сл.
 диссоциация 97
 криоскопическая постоянная 60
 критическая температура 43
 очистка коагуляцией 162
 радиолиз 84
 эбуллископическая постоянная 61
 Водородная связь 20 сл.
 Водородный показатель 97
 потенциометрическое определение 117—119
 Второе начало термодинамики 32 сл.
 Вулканизация 196
 Высыхание 207
 Высокомолекулярные соединения 191 сл., см. также Полимеры
 защитное действие 211 сл.
 конформации макромолекул 194 сл.
 природные 192 сл.
 растворы 202 сл.
 — вязкость 204 сл.
 — осмотическое давление 203 сл.
 синтетические 193 сл.
 Высокомолекулярные электролиты 207 сл.
 Вязкость 16—19
 измерение 18 сл.
 относительная 18
 пластическая 167
 растворов высокомолекулярных соединений 204 сл.
 — коллоидных 164
 структурированных систем 166 сл.
 суспензий 171
 эффективная 168
 Газ(ы) 9
 адсорбция 124 сл.
 идеальный 10
 — уравнение состояния 10
 растворимость, зависимость от давления 46 сл.
 — от температуры 47
 растворы 46 сл.
 реальные 10
 — уравнение состояния 11
 сжиженные, применение 11
 Гальванический элемент 108 сл.
 концентрационный 111 сл.
 марганцево-цинковый 119
 нормальный Вестона 114 сл.
 технический 119 сл.
 электродвижущая сила 110
 Якоби — Даниэля 109 сл.
 Гелеобразование 165
 Гель 165
 Гельмгольца энергия 37
 гель-филтрация 214 сл.
 Генри закон 46 сл.
 Гесса закон 28 сл.
 Гиббса
 уравнение адсорбции 137
 энергия 36
 Гидрозоль 144
 мицелла, строение 158 сл.
 Гидрофилизация поверхности 139 сл.
 Гидрофобизация поверхности 139 сл.
 Гиперфилтрация 57
 Графит 44 сл.

- Давление
 критическое 10
 насыщенного пара над растворами 57 сл.
 — — — — — неограниченно смешивающихся жидкостей 63 сл.
 осмотическое 54, 151 сл., 203
 — коллоидных систем 151 сл.
 парциальное 63 сл.
- Двойной электрический слой 106 сл., 155 сл.
- Десорбция 124
 Десублимация 41
 Дзета-потенциал (ζ -потенциал) 157
- Диаграмма
 давление пара — состав смеси 66
 состояния 43
 — воды 43 сл.
 температура кипения — состав смеси 64, 66
 трехкомпонентной смеси, треугольная 51
 фазовая 43
- Диализ 147 сл., 214
 Диализатор 147 сл.
- Диспергирование 142, 144 сл.
 получение эмульсий 172
- Дисперсионная среда 143
 Дисперсная фаза 143
 Дисперсность 143
- Дисперсные системы 142 сл., 144
 лиофильные 186
 свобододисперсные 164
 связнодисперсные 164 сл.
 с твердой дисперсионной средой 182 сл.
- Диссоциация 94
 константа 95
 степень 95
 — воды 97
- Диффузия 32, 53 сл., 151
 в высокомолекулярное вещество 197
 в студнях 214
- Дым 144, 146, 177
- Жидкость(и) 9, 12 сл.**
 аномальные 167
 ассоциированные 13
 взаимная растворимость 47 сл.
 вязкость 16—19
- Жирные кислоты, изотермы адсорбции 130**
- Жиры**
 окисление 83
 теплота сгорания 31
- Закон(ы)**
 Вант-Гоффа 54 сл., 203
 Генри 46 сл.
 Гесса 28 сл.
 гипсометрический Лапласа 153
 действия масс 68
 Кольрауша 101
 Коновалова 65
 независимого движения ионов 101
 Ньютона 167
 распределения Нернста — Шилова 50
 Рауля 58 сл.
 — отклонение отрицательное 64
 — — положительное 64
 сохранения и превращения энергии 25
 фотохимической эквивалентности Эйнштейна 80
- Золь(и) 144**
 агрегативная устойчивость 159 сл.
- гидрофильные 163
 гидрофобные 163
 коллоидная защита 211
 лиофильные 163
 лиофобные 163
 получение 145 сл.
 твердые 144, 183
- Изобарно-изотермический потенциал 36**
 изменение в реакции 38 сл.
 — в самопроизвольно идущем процессе 37
 — стандартное 39
- Изобарный потенциал 36, см. также Изобарно-изотермический потенциал**
- Изотерма 10**
 адсорбции 124 сл.
 — жирных кислот 130
 диоксида углерода 11
 сорбции при капиллярной конденсации 127
- Изохорно-изотермический потенциал 37**
Изохорный потенциал 37, см. также Изохорно-изотермический потенциал
- Ингибитор 84 сл.**
 коррозии 121
- Ион(ы) 94**
 подвижность 100 сл.
 потенциалраспределяющие 156, 158
- Иониты 132 сл.**
- Испарение 41**
 из раствора 58
 из чистого растворителя 58
- Источники тока химические 119 сл.**
- Капиллярное впитывание 16**
- Катализ 84 сл.**
 гетерогенный 86, 88—91
 гомогенный 86 сл.
 мультиплетная теория 90
 отрицательный 84
 положительный 84
 ферментативный 91—93
- Катализатор 84 сл.**
 активность 88
 нанесенный 88
- Каталитический яд 88 сл.**
- Катафорез 154**
- Катиониты 132 сл.**
- Каучуки 9**
 молекулярная масса 191
 эластичность 196
- Квантовый выход 80**
- Кинетика химическая 68**
 Кинетическая устойчивость 153, 159
 Кинетическое уравнение реакции 71 сл.
 «Кипящий слой» 182
- Клапейрона — Менделеева уравнение 10**
- Клаузиуса постулат 32**
- Коагулят 165**
- Коагуляция 160 сл.**
 аэрозолей 178, 181
 концентрационная 161 сл.
 нейтрализационная 161 сл.
 порог 161
- Коалесценция 173**
- Коацервация 207**
- Коллоидная**
 защита 211 сл.
 зима 8, 143 сл.
- Коллоидные поверхностно-активные вещества 186 сл.**
- Коллоидные растворы**
 агрегативная устойчивость 160 сл., 163

- Коллоидные растворы
вязкость 164
защита 211 сл.
коагуляция 160 сл.
- Коллоидные системы 8, 143
гидрофильные 163
изоэлектрическое состояние 162
лиофильные 163
осмотическое давление 151 сл.
очистка 147 сл.
получение 144 сл.
свойства, молекулярно-кинетические
150 сл.
— оптические 148 сл.
ультрамикроскопия 149 сл.
устойчивость 159 сл.
— агрегативная 143, 159 сл.
— кинетическая (седиментационная)
153, 159
- Кольрауша* закон 101
- Компонент 41
- Конденсация 41
капиллярная 126 сл.
получение зольей 146
- Кондуктометр 102
- Кондуктометрическое титрование 103 сл.
- Кондуктометрия 103—105
- Коновалова* законы 65
- Константа
диссоциации 95
скорости реакции 69, 72—74
- Контракция 198
- Конформация 194
- Концентрация 45
и активность 96
мицеллообразования, критическая
185 сл.
способы выражения 45
частичная 149, 152
численная 149
- Коррозия 120 сл.
- Коэффициент
активности 96
изотонический 55
- Краевой угол 139
- Крахмал 9, 191, 193
набухание 200 сл.
- Кривая (ые)
кондуктометрического титрования
104 сл.
расслоения 49
реологические 168
термомеханическая 196
- Криоскопическая постоянная 60
- Кристаллизация 41
- Кристаллит 23 сл.
- Кристаллическая решетка 22
атомная 22 сл.
ионная 22 сл.
металлическая 22 сл.
молекулярная 22 сл.
пространственная 22
- Кристаллогидрат 23
- Кристаллы молекулярные 23
- Критические
давление 10
концентрация мицеллообразования
(ККМ) 185 сл.
объем 10
температура 10, 16
— воды 43
— растворения 49
- Макромолекула 191
конформация 194 сл.
- Мембраны полупроницаемые 53, 214
- Металл(ы) 23
коррозия 120 сл.
пассивация 121
ряд напряжений 108
- Метод
наибольшего давления пузырьков 15
протектора 121
термомеханический (исследование по-
лимеров) 195
хроматографический 134 сл.
- Мицелла 158
гидрозоля 158 сл.
коллоидных поверхностно-активных ве-
ществ 186 сл.
- Молекула(ы)
активные 76
дифильные 137 сл.
кинетическая энергия 25
полярные 12, 20
- Молекулярность реакции 71 сл.
- Мольная доля 45
- Мольный процент 46
- Молярность 45
- Молярное
повышение температуры кипения 61
понижение температуры замерзания 60
- Мономер 191
- Моющее действие 188 сл.
- Мультиплеты 90
- Набухание 197 сл.
Нерста уравнение 107
Нерста — Шилова закон распределения
50
- Ньютона*
закон 167
уравнение 17
- Обращение фаз 173
- Объем критический 10
- Опалесценция 149
- Осмомер 54
- Осмоз 53 сл.
обратный 57
практическое значение 56 сл.
- «Основной моль» 205
- Очистка коллоидных систем 147 сл.
- Пассивация металлов 121
- Пасты 171
- Пемза 182
- Пены 144, 175—177
твердые 144, 182
устойчивость 175
- Пеногасители 176 сл.
- Пенообразователи 175
- Пенопласты 183
- Пеностекло 183
- Пептизация 146, 166
- Первое начало термодинамики 25 сл.
- Перегонка 65
- Плавление 41
- Плазма 9
- Плазмолиз 56
- Пластификатор 196
- Пластичность 196
- Поверхностно-активные вещества 135 сл.
анионные 185
катионные 185
коллоидные 186 сл.
неионогенные 185
- Лапласа* гипсометрический закон 153
- Ленгмюра* уравнение 126, 128
- Лиозоль 144

Поверхностно-активные вещества
как пенообразователи 175
стабилизация суспензии 171
Поверхностное натяжение 14
измерение 14 сл.
раствора 135 сл.
Поверхностно-инактивные вещества 135
Поверхностно-неактивные вещества 135 сл.
Поверхность
гидрофилизация 139 сл.
гидрофильная 139
гидрофобизация 139 сл.
гидрофобная 139
олеофильная 139
удельная 142 сл.
Получение 168
Полиамфолиты 208
Поливинилхлорид 193
Полимергомологи 205
Полимеры 191, см. также Высокмолекулярные соединения
взаимодействие с растворителями 197—200
молекулярная масса, определение 204
набухание 197 сл.
синтетические 193
состояние фазовое 195
— физическое 195
Полипропилен 193
Политетрафторэтилен 193
Полиэлектролиты 207 сл.
Полиэтилен 193
Понижители твердости 141
Порог коагуляции 161
Поролон 183
Поропласты 183
Порошки 182
Порядок реакции 71 сл.
определение 73
Постоянная
криоскопическая 60
универсальная газовая 10
эбулиоскопическая 61
Постулат Клаузиуса 32
Потенциал(ы)
диффузионный 106
изобарно-изотермический см. Изобарно-изотермический потенциал
изобарный см. Изобарный потенциал
изохорно-изотермический 37
изохорный 37
контактная разность 105
нормальный (стандартный) 107
окислительно-восстановительного электрода 112
разность 106
стандартные (нормальные) окислительно-восстановительные 113
термодинамический 156 сл.
электродный 106 сл.
электрокинетический 157
— критический 161
Правило
Вант-Гоффа 70
Траубе 137
Фаз 42
Фаянса — Пескова 132
Прибор Ребиндера 15
Проводимость
ионная 94
электрическая 99
Проводники 94
Промотор 89
Противоионы 156
Процесс(ы)
самопроизвольное протекание 33 сл.
экзотермические 28
электродные 105 сл.
эндотермические 28

Пуазейля уравнение 18
Пыль 144, 177
pH-метр 118

Работа выхода электрона 105
Равновесие
адсорбционное 124
седиментационное 152 сл.
в тройной жидкой системе 50 сл.
фазовое 41
Радиационная химия 83
Радикал 82
Радиолиз 84
Рассеяние света 149
аэрозольми 177 сл.
Раствор(ы) 45 сл.
азеотропный 66
бесконечно разбавленные 100
буферные 98 сл.
высокмолекулярных соединений 202 сл.
газов 46 сл.
идеальные 59
— парциальное давление 63
изотонические 57
концентрация, способы выражения 45
насыщенные 52
неразделенно-кипящие 66
пересыщенные 52
твердые 45
твердых веществ 51—53
температура замерзания 59
— кристаллизации 59
электролитов 94 сл.
электропроводность 99—103
Растворимость
газов 46 сл.
жидкостей 48 сл.
твердых веществ 51 сл.
Рауля закон 58 сл.
отклонение 64
Реакция(и)
автокаталитические 85
бимолекулярная 71
молекулярность 71 сл.
мономолекулярная 71
направление 33 сл.
необратимые 32
обратимые 32, 75
параллельные 74
порядок 71 сл.
последовательные 75
скорость 68—70
сложные 74 сл.
сопряженные 75
тепловой эффект 27 сл.
тримолекулярная 71
уравнение кинетическое 71 сл.
— термохимическое 28
фотохимические 79—81
цельные 81—83
энергия активации 76 сл.
энтропия, изменение 35 сл.
Ребиндера
прибор для измерения поверхностного
натяжения 15
эффект 141, 145
Редокс-электрод 112
Ректификация 65
Реологические кривые 168
Рэлея уравнение 149
Ряд напряжений металлов 108
Седиментационная устойчивость 153
Силикагель 128

- Синергизм** 87
Синерезис 166, 215
Система(ы) 26
 гетерогенная 41, 123
 гомогенная 41
 грубодисперсные 142 сл., 153
 дисперсные см. Дисперсные системы
 изолированная 26
 коллоидные см. Коллоидные системы
 микрогетерогенные 142 сл., 170
 однокомпонентная 42 сл.
 свободнодисперсные 164
 связнодисперсные 164 сл.
 структурированные, вязкость 166 сл.
 термодинамическая 26
 ультрамикрогетерогенные 170
Скорость
 реакции 68—70
 — константа 72—74
Слой
 адсорбционный 156, 158
 двойной электрический см. Двойной
 электрический слой
 диффузный 157 сл.
 мономолекулярный 137
Смачивание 139 сл.
Смог 177
Смолы эпоксидные 196 сл.
Солюбилизация 187
 обратная 188
Сорбция 123
 изотерма при капиллярной конденсации
 127
Состояние(я)
 агрегатные 9—24
 аморфное 195
 высокоэластическое 195 сл.
 вязкотекучее 195 сл.
 газа идеальное 10
 газообразное 10—12, 195
 дисперсное 8
 жидкое 12 сл., 195
 изоэлектрическое 162, 210
 коллоидное 145
 кристаллическое 22, 195
 плазменное 9
 равновесия 32
 стеклообразное 23, 195 сл.
 твердое 21—24
 фазовые 195
Сплав 144
Стабилизатор коллоидной системы 145
Стеклопластики 183 сл.
Степень
 диссоциации 93
 — воды 97
 набухания 199
Стокса уравнение 19
Структура(ы)
 коагуляционные 164
 конденсационно-кристаллизационные
 164
 надмолекулярные 195
Студни 197, 213—216
Сублимация 41
Суспензия(и) 144, 170—172
 высококонцентрированные 171
 устойчивость агрегативная 170 сл.
- Температура**
 кристаллизации раствора 59
 критическая 10, 16
 — воды 43
 — растворения 49
Теория
 активных столкновений 76—79
 катализа гетерогенного 90 сл.
 — мультиплетная 90
 мономолекулярной адсорбции 126
 электролитической диссоциации Арре-
 ниуса 94 сл.
Тепловой эффект
 набухания 198
 реакции 27 сл.
 — определение 29 сл.
Теплота
 набухания 198
 нейтрализации 31
 образования 29
 — стандартная 29
 растворения 52
 сгорания 30
 сольватации 52
Термодинамика 25
 второе начало 32 сл.
 первое начало 25
 химическая 25
Термохимическое уравнение реакции 28
Термохимия 28
Тетлон 193
Тиксотропия 165, 206
Титрование кондуктометрическое 103 сл.
Точка
 изоэлектрическая 210
 тройная 44
Траубе правило 137
Туман 144, 146, 177
- Угол**
 краевой 139
 смачивания 139
Уголь 128, 130
Ультрамикроскоп 150
Ультрамикроскопия коллоидных систем
 149 сл.
Ультрафильтр 148
Ультрафилтрация 148
Универсальная газовая постоянная 10
Уравнение
 адсорбции Гиббса 137
 Ван-дер-Ваальса 11
 Вант-Гоффа 54
 изотермы адсорбции 126
 Клапейрона — Менделеева 10
 Ленгмюра 126, 128
 Нернста 107
 Ньютона 17
 первого начала термодинамики 26
 Пуазейля 18
 реакции, кинетическое 71 сл.
 — термохимическое 28
 Рэлея 149
 состояния идеального газа 10
 — реальных газов 11
 Стокса 19
 Фрейндлиха 125, 128
 Шведова — Бингама 167
 Штаудингера 205
 Эйнштейна — Смолуховского 150 сл.
- Устойчивость**
 агрегативная см. Агрегативная устой-
 чивость
 кинетическая 153, 159
 коллоидных систем 159 сл.
 пены 176
 седиментационная 153
 суспензии 170 сл.
- Твердые тела** 9, 21 сл.
 аморфные 21 сл.
 кристаллические 21 сл.
Температура
 абсолютного кипения 16
 замерзания раствора 59
 кипения раствора 64 сл.

- Фаза 41
 дисперсная 143
 обращение 173
 Фазовая диаграмма 43
 Фазовое равновесие 41
 Фазовый переход 9, 41
Фаянса — Пескова правило 132
 Фермент 91, 117
 Физическая химия 7
 Фильтр-пресс электроосмотический 155
 Фильтры 181
 Флокулянты 212 сл.
 Флокуляция 212
 Флотация 140
 Фотодиссоциация 81
 Фотон 79
 Фотосинтез 79
Фрейндлиха уравнение 125, 128
- Химическая кинетика 68
 Химические реакции см. Реакции
 Химия
 коллоидная 8, 143 сл.
 радиационная 83
 физическая 7
 Холодоноситель 62
 Хроматограмма 134
 Хроматография 134 сл.
- Целлюлоза 192 сл.
 Циклон 180 сл.
- Частица коллоидная 158
 Червь платиновая 108
 Число степеней свободы 42
- Шведова — Бингама* уравнение 167
Штаудингера уравнение 205
- Эбулиоскопическая постоянная 61
Эйнштейна закон фотохимической эквивалентности 80
Эйнштейна — Смолуховского уравнение 150 сл.
 Экстракция 50
 Эластичность 196
 Электрод(ы)
 водородный 108, 115
 индикаторные 117
 каломельный 115 сл.
 обратимые относительно аниона 116
 окислительно-восстановительные 112 сл.
 потенциал, определение 115 сл.
 стандартные 107 сл., 115
- Электрод(ы)
 стеклянный 118 сл.
 хлорсеребряный 116 сл.
 Электродвижущая сила
 измерение 113 сл.
 элемента гальванического 110
 — концентрационного 111
 Электродиализ 148
 Электродиализатор 148
 Электролиз 94
 Электролит(ы) 94
 адсорбция 130 сл.
 активность 96
 высокомолекулярные 207 сл.
 индифферентные 161
 полимерные амфотерные 208
 электропроводность 99—103
 Электрон, работа выхода 105
 Электроосмос 154 сл.
 Электропроводность
 измерение 102 сл.
 удельная 99 сл.
 эквивалентная 99 сл.
 — при бесконечном разбавлении 100
 электролитов 99—103
 Электрофильтр 181
 Электрофорез 154 сл.
 Электрохимия 94
 Элемент гальванический см. Гальванический элемент
 Эмульгатор 173
 Эмульсия(и) 144, 172—175
 второго рода 172
 высококонцентрированные 172 сл.
 концентрированные 172 сл.
 обратные 172
 обращение фаз 173
 первого рода 172
 прямые 172
 разбавленные 172 сл.
 твердые 144, 183
- Энергия
 активации 76 сл.
 внутренняя 25 сл.
 Гельмгольца 37
 Гиббса 36
 изменение в самопроизвольно идущем процессе 33
 кинетическая 25
 поверхностная 14, 123
 потенциальная
 фотона 79
 Энтальпия 27
 образования стандартная 29
 Энтропия 34
 Эффект Ребиндера 141, 145
- Явления электрокинетические 154 сл.
 Ядро мицеллы 158

АЛЕКСЕЙ БОРИСОВИЧ ЛУКЬЯНОВ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ