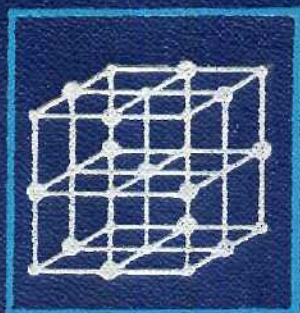


541(045.3)

1520

С.А.БАЛЕЗИН
Б.В.ЕРОФЕЕВ
Н.И.ПОДОБАЕВ



**ОСНОВЫ
ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ
ХИМИИ**

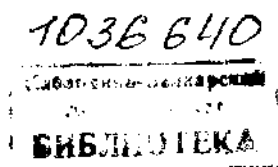


**С.А.БАПЕЗИН
Б.В.ЕРОФЕЕВ
Н.И.ПОДОБАЕВ**

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

**Допущено
Министерством просвещения СССР
в качестве учебного пособия
для студентов биолого-химических
факультетов педагогических институтов**

**МОСКВА
«ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1975**



- Балезин С. А. и др.
Б 20 Основы физической и коллоидной химии. Учеб. пособие для студентов биол.-хим. фак. пед. ин-тов. М., «Просвещение», 1975.

398 с. с ил.

Перед загл. авт.: С. А. Балезин, Б. В. Ерофеев, Н. И. Подобаев.

Учебное пособие для студентов биолого-химических факультетов педагогических институтов написано в соответствии с программой.

В книге рассмотрены наиболее общие физико-химические законы и понятия, необходимые будущим учителям для глубокого изучения химических и биологических дисциплин. На многочисленных примерах рассматриваются физико-химические основы явлений биологии. Содержание книги способствует формированию диалектико-материалистического мировоззрения.

Б $\frac{80602-823}{103(03)-75}$ 38-75

541

ПРЕДИСЛОВИЕ

Ограниченное время, которое по учебному плану педвузов отводится на изучение курса физической и коллоидной химии, предъявляет особые требования к изложению материала этого курса.

Задачей курса прежде всего является изучение основных разделов физической химии для более глубокого понимания не только теоретических основ химических дисциплин, но и биологических процессов, таких, как осмос, поверхностные и капиллярные явления, коллоидное состояние вещества и др.

Предлагаемый учебник написан с учетом этих требований и в соответствии с программой курса «Основы физической и коллоидной химии» для педагогических институтов.

Учитывая большое значение этого курса для подготовки учителя химии и биологии средней школы, авторы считали необходимым более полно излагать те разделы физической химии, которые связаны с программой химии средней школы, например, такие, как химическое равновесие, кинетика и катализ, растворы и др.

В основу данного учебника был взят материал ранее изданного пособия С. А. Балезина и Г. С. Парфенова «Основы физической и коллоидной химии» (М., «Просвещение», 1964).

В предлагаемом учебнике переработаны все разделы. Заново написаны главы: химическая термодинамика, электрохимия, поверхностные явления, кинетика, катализ, фотохимия, а также эмульсии и пены.

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия представляет самостоятельный и важный раздел химии, посвященный изучению теории строения и свойств различных веществ, теоретических основ многообразных химических явлений и процессов, имеющих научное и практическое значение.

М. В. Ломоносов, определяя задачи физической химии, писал, что физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях.

Физическая химия, используя опытные данные других химических дисциплин, устанавливает общие закономерности и способствует тем самым развитию всех химических наук.

Для познания этих общих закономерностей химических явлений физическая химия широко пользуется разработанными физикой теоретическими и экспериментальными методами исследования.

Физическая химия имеет не только важное теоретическое, но и практическое значение. Знание основ физической химии помогает использовать природные богатства и усовершенствовать методы производства. Так, например, электролитическое получение металлов, защита металлов от коррозии, технология синтеза различных веществ, использование катализа в промышленности и другие производства основаны на законах физической химии.

Физическая химия составляет, таким образом, научную основу химической технологии.

Вместе с тем практика непрерывно ставит перед физической химией свои задачи, решение которых обогащает науку и способствует ее дальнейшему развитию.

Физическая химия включает следующие основные разделы. Строение вещества, т. е. учение о строении атомов и молекул и об агрегатных состояниях веществ.

Химическая термодинамика изучает связь между изменением теплоты и других видов энергии, происходящих при

химических реакциях, с одной стороны, и направлением реакций — с другой.

На основе законов термодинамики рассчитывают также условия равновесия и его смещения при заданных параметрах (температуры, давления, концентраций и др.).

Учение о растворах рассматривает природу растворов, их внутреннюю структуру, важнейшие свойства, зависимость последних от концентрации и химической природы компонентов, входящих в состав растворов, а также вопросы растворимости.

Электрохимия изучает связь между электрической и химической энергией, свойства растворов электролитов, электропроводность растворов, процессы электролиза, работу гальванических элементов, электродные процессы и электрохимическую коррозию металлов.

Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических реакций. В этот раздел входит также учение о катализе.

Фотохимия устанавливает связь между световой и химической энергией, изучает влияние световой энергии на химические процессы.

Коллоидная химия изучает свойства и поведение систем, в состав которых входят частицы относительно больших размеров (высокомолекулярные вещества или агрегаты молекул малой молекулярной массы).

Физическая химия коллоидных систем в настоящее время выросла в отдельную, очень важную научную дисциплину.

Физическая химия как научная дисциплина возникла в середине XVIII в. Основоположник ее — великий русский ученый Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765). Им была составлена программа по физической химии и в 1752—1754 гг. прочитан «Курс истинной физической химии».

Лекции М. В. Ломоносова сопровождалась обычно демонстрацией опытов.

Определение содержания и задач этой новой отрасли химии (см. стр. I) он четко и ясно сформулировал в своем труде «Введение в истинную физическую химию».

Своим определением физической химии М. В. Ломоносов впервые дает определение химии как науки о качествах и изменении тел. Рассматривая процессы движения, он указывал, что никакое движение в природе не может быть вне материи.

В 1748 г. М. В. Ломоносовым была организована химическая научно-исследовательская лаборатория, для которой в Петербурге было построено специальное здание. В этой лаборатории М. В. Ломоносов проводил свои экспериментальные исследования и практические занятия со студентами по физической химии.

Исследования М. В. Ломоносова в области физической химии были весьма многообразны. Из них на первое место следует поставить открытие закона сохранения массы вещества.

В основу всех работ М. В. Ломоносова положены атомистические представления, которые послужили началом созданию атомно-молекулярного учения о строении вещества и привели к выводу о механической природе теплоты, к идее о необходимости существования «наибольшей и последней степени холода» (т. е., говоря современным языком, температуры абсолютного нуля), к установлению невозможности самопроизвольного перехода теплоты от более холодного тела к более теплему. Изучая растворы, М. В. Ломоносов установил, что температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя и что повышение концентрации раствора вызывает понижение температуры его замерзания. Исходя из атомистических представлений, М. В. Ломоносов высказал основные положения кинетической теории газов. С именем М. В. Ломоносова связано развитие производства цветных стекол, фарфора, красок и выплавки металлов из руд. Изучая процессы получения стекол, он положил начало физической химии силикатов.

В развитии физической химии большую роль сыграли работы и других русских ученых. Впервые после М. В. Ломоносова преподавание курса физической химии снова ввел выдающийся русский ученый Николай Николаевич Бекетов (1826—1911), который с 1860 г. начал читать в Харьковском университете курс «Отношение физических и химических явлений между собой» и с 1865 г. — курс, названный им «Физическая химия».

Н. Н. Бекетов впервые исследовал восстанавливающую способность одних металлов по отношению к другим и установил высокую восстанавливающую способность металлического алюминия и магния.

Это открытие Н. Н. Бекетова привело впоследствии к созданию алюминотермии, широко применяемой в металлургической промышленности. Им было найдено, что водород занимает место после свинца, восстанавливает следующие за ним металлы: медь, ртуть, серебро, палладий, золото и платиновые металлы. Таким образом, Н. Н. Бекетовым установлен ряд химической активности металлов, названный им «вытеснительным рядом».

На основании большого экспериментального материала он установил зависимость направления химического процесса от концентрации реагирующих веществ, что впоследствии в математической форме было выражено как закон действия масс (Гульдберг и Вааге).

Одним из основателей термохимии, входящей в состав химической термодинамики, был Герман Иванович Гесс (1802—1850), профессор горного и технологического институтов в Петербурге. В результате обширных экспериментальных исследований он в 1836 г. установил, а в 1840 г. опубликовал закон постоянства сумм теплот, являющийся следствием закона сохранения энергии.

Огромное влияние на развитие физической химии, как и вообще всей химии, имело открытие Дмитрием Ивановичем Менделеевым (1834—1907) в 1869 г. периодического закона, установившего

закономерное изменение свойств химических элементов при возрастании их атомных масс. Большая заслуга Д. И. Менделеева состоит в том, что он разработал «сольватную теорию» растворов, где показал, что «растворы суть химические соединения, определяемые силами, действующими между растворителем и растворенным телом»¹, с изменяющимися соответственно составу свойствами.

Из числа других работ Д. И. Менделеева, сыгравших большую роль в развитии физической химии, следует назвать такие работы, как изучение давления пара жидкостей, выведение уравнения состояния идеальных газов, изучение термического расширения жидкостей и их поверхностного натяжения при различных температурах. Последние работы привели Д. И. Менделеева к установлению существования температуры абсолютного кипения жидкостей — «критической температуры» (1861).

Теория химического строения Александра Михайловича Бутлерова (1828—1886) оказала огромное влияние на формирование правильных представлений о природе химической связи и химическом строении вещества.

А. М. Бутлеров опроверг господствующую в то время «теорию типов», согласно которой считалось невозможным определить подлинное внутреннее строение молекул, и показал, что его теория строения приводит к химическим формулам, отражающим действительное расположение атомов в молекуле, и позволяет установить их взаимное влияние друг на друга.

В развитие физической химии внес свой вклад и Дмитрий Петрович Коновалов (1856—1929), который в диссертации «Об упругости пара растворов» (1884) сделал важные выводы, известные в настоящее время под названием законов Коновалова.

Крупный вклад в развитие учения о многокомпонентных системах (металлических сплавах, солевых, водосолевых, органических системах и др.) внес Николай Семенович Курнаков (1860—1941). Он разработал физико-химический анализ — учение о зависимости свойств физико-химических систем от их состава.

Первый учебник по физической химии был создан в России в 1876 г. Н. Н. Любавиным (1845—1918); этот учебник включил в себя весь материал, накопленный в области физической химии к моменту написания книги.

Большой интерес представляют работы по физической химии Ивана Алексеевича Каблукова (1857—1942). В 1891 г. он установил явление сольватации ионов электролитов в водных растворах и показал значение химического взаимодействия в процессах электролитической диссоциации. И. А. Каблукову принадлежат первые работы в области неводных растворов.

Значительная роль в развитии физической химии принадлежит В. Ф. Алексееву (1852—1919), работавшему в области растворов, и В. Ф. Лугинину (1834—1911), основателю термохимической ла-

¹ Менделеев Д. И. Основы химии, т. 1. М., 1947.

боратории Московского университета, Н. А. Шилову (1872—1930), разработавшему кинетику сопряженных (цепных) реакций и адсорбции, и Л. В. Писаржевскому (1874—1934), одному из основоположников электронной теории окислительно-восстановительных реакций и др.

Вторая половина XIX и начало XX столетия ознаменовались большими успехами в естествознании, в частности в физике, что в свою очередь сказалось на развитии физической химии.

В этот период были разработаны начала учения о скорости химических реакций и учение о равновесиях в химических системах. В результате систематических исследований скоростей химических реакций Я. Вант-Гофф дал математическое выражение кинетических закономерностей; Н. А. Меншуткин, исследуя кинетику химических реакций в растворах, указал на важную роль растворителя; С. Аррениус установил характер зависимости химических реакций от температуры.

В этот же период получила развитие термодинамическая теория химического равновесия и была разработана количественная теория разбавленных растворов.

В конце XIX столетия С. Аррениусом (1887) в результате изучения растворов электролитов была сформулирована теория электролитической диссоциации, которая получила дальнейшее развитие в трудах П. Дебая и Э. Гюккеля в двадцатых годах нашего века. Они разработали основы сильных электролитов. Изучение взаимодействия ионов с растворителями и двойного электрического слоя позволило более глубоко понять природу электродных процессов, что имело большое значение для получения химических источников тока и процессов электролиза (А. Н. Фрумкин).

Особенно быстро физическая химия стала развиваться в XX столетии благодаря широкому использованию достижений физики, в частности таких открытий, как строение атома, квантовой теории, использование современных методов исследований, применение электроники, электронно-вычислительных машин, спектрометрии и др.

Развитие физической химии стимулировали потребности новых химических производств, основанных на применении каталитических процессов.

В наше время в Советском Союзе созданы особенно благоприятные условия для развития науки, и в частности для обширных физико-химических исследований. Из советских ученых, исследования которых в области физической химии имеют большое значение, следует отметить В. А. Кистяковского, Н. А. Изгарышева, А. Н. Фрумкина, Н. Н. Семенова, П. А. Ребиндера.

В развитии отдельных направлений физической химии большую роль сыграли исследования зарубежных ученых. В первую очередь следует назвать работы В. Гиббса, составляющие основу учения о равновесиях в гетерогенных системах, В. Нернста, установившего весьма важные закономерности в области химической термодина-

мики и электрохимии, Я. Г. Вант-Гоффа, разработавшего количественную теорию разбавленных растворов и плодотворно изучавшего химические равновесия и кинетику химических реакций, С. Аррениуса — основоположника теории электролитической диссоциации.

Первые сведения о коллоидных системах относятся к глубокой древности.

Однако коллоидная химия до половины XVIII в. носила чисто описательный характер. Впервые подробно описал природные коллоидные (клееподобные) растворы М. В. Ломоносов в своей работе «О слоях земных», вышедшей из печати в 1763 г. Он охарактеризовал их свойства и установил их отличие от истинных растворов.

Русским химиком Т. Е. Ловицем в 1785 г. была открыта адсорбция из растворов и изучены поглотительные свойства углей.

В 1797 г. академик А. Мусин впервые получил и описал коллоидный раствор металлической ртути в воде.

В 1809 г. профессор Московского университета Ф. Ф. Рейсс, изучая действие электрического тока на жидкости и на взвешенные в них частицы, открыл явления, называемые теперь электроосмосом и электрофорезом.

Русский ботаник И. Г. Борщов в 1869 г. впервые высказал представления о кристаллическом строении коллоидных частиц и о коллоидном состоянии как о предельно дисперсном состоянии данной фазы в дисперсной среде.

Утверждение о всеобщности коллоидного состояния вещества и его значение для химии вообще было высказано Д. И. Менделеевым в «Основах химии» в 1871 г. В экспериментальных работах профессора Петербургского горного института, автора одного из первых руководств по коллоидной химии П. П. Веймарна (1904), показано, что любые вещества, даже такие, которые, по утверждению английского химика Т. Грэма (1861), представляют типичные кристаллоиды, можно перевести в коллоидное состояние, резко понижая их растворимость подбором соответствующего растворителя.

В изучении структурно-механических свойств коллоидных систем большую роль сыграли классические работы Ф. Н. Шведова по структурообразованию в растворах желатина (1889), работы А. П. Сабанеева и Н. Н. Любавина (1889—1893) по определению молекулярной массы коллоидов криоскопическим методом.

В развитии коллоидной химии советского периода большое значение имеют исследования А. В. Думанского и Н. П. Пескова, посвященные главным образом изучению образования и строения коллоидных частиц, а также стойкости коллоидных растворов и защитному действию растворов высокомолекулярных соединений.

Следует отметить работы В. А. Каргина, М. М. Дубинина, С. М. Липатова и других, которые сыграли большую роль в развитии коллоидной химии.

Большое значение в разработке различных направлений в области коллоидной химии имеют работы ряда зарубежных ученых: Ф. Сельми, Т. Грэма, И. Лэнгмюра, М. Смолуховского, Ж. Перрена, Т. Сведберга, Г. Кройта и др.

Ф. Сельми показал физико-химическое различие между системами, образованными осадками (псевдорастворами), и обычными (истинными) растворами. Т. Грэм предложил термин и понятие «коллоиды» и сформулировал некоторые положения коллоидной химии. В. Гиббс теоретически установил зависимость между адсорбцией и поверхностным натяжением. Г. Фрейндлих и И. Лэнгмюр установили связь между величиной адсорбции и равновесной концентрацией адсорбирующегося вещества. А. Эйнштейном и М. Смолуховским развита современная молекулярно-статистическая теория броуновского движения, получившая полное подтверждение в экспериментальных работах Ж. Перрена и Т. Сведберга. Г. Кройт предложил теорию коагуляции высокомолекулярных соединений.

В заключение следует отметить, что правильное понимание явлений и закономерностей, изучаемых в физической химии, как и в любой другой науке, возможно только в свете марксистско-ленинской философии.

Изучение физической химии дает более глубокие знания об окружающем нас мире. Физико-химические методы исследования широко используются в биологии, геологии, медицине, метеорологии и других отраслях знаний. Современные производственные процессы по получению новых веществ и рациональному использованию и выбору наиболее правильных параметров (давления, температуры, концентрации и т. д.) неразрывно связаны с физической химией.

В подготовке учителя химии знание физической химии играет существенную роль для более глубокого понимания общетеоретических основ неорганической, органической и биологической химии, а также физиологии животных и растений. Основные разделы программы химии средней школы связаны с физической химией: учение о молекулярных растворах и электролитах, о скоростях химических реакций, сущность коррозионных процессов и других являются теоретической основой изучения химии на уровне средней школы.

Часть первая

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава I

АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВ

§ 1. Газовые законы

В зависимости от внешних условий (температуры и давления) почти каждое вещество может находиться в одном из агрегатных состояний: твердом, жидком, газообразном и плазменном.

Газообразное состояние характеризуется малыми силами межмолекулярного взаимодействия, вследствие чего газ занимает весь предоставленный ему объем.

Жидкое состояние вещества характеризуется сравнительно большими межмолекулярными силами сцепления, поэтому молекулы теряют способность перемещаться независимо друг от друга и не удаляются значительно друг от друга; тело легко меняет свою форму, но мало изменяет объем.

Твердое состояние вещества характеризуется главным образом определенным порядком расположения молекул, атомов и ионов, которые образуют кристаллическую решетку.

Для некоторых веществ не все первые три агрегатных состояния достижимы, например карбонат кальция практически не удастся получить ни в жидком, ни в газообразном состоянии, так как он при нагревании разлагается на оксид кальция и оксид углерода (IV).

Возможны условия, при которых вещество может находиться одновременно в двух или даже в трех состояниях. Так, например, вода при $+0,0098^{\circ}\text{C}$ и давлении $4,579 \text{ мм рт. ст.}$ ($518,9 \text{ н/м}^2$) находится в устойчивом равновесии в трех состояниях — льда, жидкой воды и водяного пара.

Плазменное состояние вещества характеризуется как газ, обладающий электропроводностью и другими свойствами, связанными с электропроводностью.

Когда газ очень разрежен, то расстояния между молекулами сравнительно велики, межмолекулярные силы ничтожно малы и ими можно пренебречь. При этом объем молекул составляет ничтожно малую часть всего объема, занимаемого газом. Такое предельно разреженное состояние газа называется идеальным. Идеальный газ подчиняется газовым законам.

На практике всегда наблюдаются отклонения от идеального состояния, которые тем более велики, чем больше плотность газа, т. е. реальные газы отклоняются от газовых законов тем значительнее, чем ниже температура и выше давление.

Рассмотрим свойства идеальных газов.

Физическое состояние данной массы идеального газа определяется тремя величинами (параметрами): температурой — T , давлением — p и объемом — V . Все эти величины функционально связаны между собой. Эта зависимость носит название уравнения состояния, которое вытекает из трех газовых законов: Бойля — Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро.

Согласно закону Бойля — Мариотта объем данного количества газа при постоянной температуре обратно пропорционален давлению. Если через V_1 и V_2 обозначить объемы одного и того же количества данного газа при давлениях p_1 и p_2 , то

$$V_1 p_1 = V_2 p_2 = K, \quad (1)$$

где K — постоянная величина.

Таким образом, из закона Бойля — Мариотта вытекает, что произведение объема данной массы газа на давление при постоянной температуре есть величина постоянная.

Зависимость V от p можно представить графически в виде кривых (рис. 1), которые называют изотермами идеального газа.

Закон Гей-Люссака и Шарля (1802) устанавливает соотношение между объемом данной массы идеального газа и температурой при постоянном давлении. Если газ нагревать при постоянном давлении, то с повышением температуры на каждый градус объем

его V_t увеличится на $\frac{1}{273,16}$ (в расчетах округляют до $\frac{1}{273}$) от первоначального объема при 0°C , который обозначим через V_0

$$V_t = V_0 + V_0 \frac{t}{273}$$

или

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = \frac{V_0 T}{273}, \quad (2)$$

где T — температура по шкале Кельвина ($T = 273,16 + t$), t — температура по шкале Цельсия.

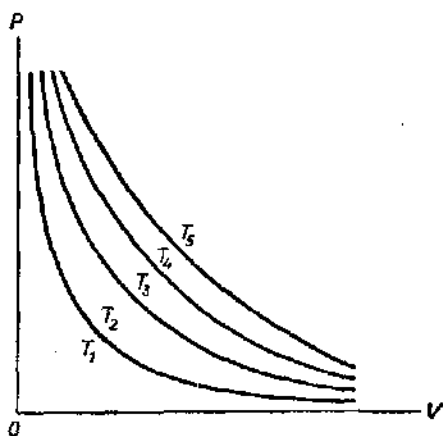


Рис. 1. Изотермы идеального газа

Для данной массы газа $\frac{V_0}{273,16}$ — величина постоянная, и уравнение (2) можно заменить формулой:

$$V_t = KT, \quad (2a)$$

или

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = K, \quad (26)$$

т. е. объем газа прямо пропорционален абсолютной температуре.

Так же на $\frac{1}{273,16}$ увеличивается давление газа при нагревании его на 1 градус при постоянном объеме:

$$p_t = p_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right) = \frac{p_0 T}{273} \quad (3)$$

Закон Гей-Люссака и Шарля можно сформулировать следующим образом: при постоянном давлении изменение температуры на 1° изменяет объем данной массы на $\frac{1}{273,16}$ его объема при 0°C , или: при постоянном объеме изменение температуры на 1° изменяет давление газа на $\frac{1}{273,16}$ его давления при 0°C .

При постоянном объеме давление газа пропорционально абсолютной температуре:

$$p = KT(3a), \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = K \quad (36)$$

В графической форме уравнение (2) изображается прямыми (рис. 2), каждая из которых относится к постоянному давлению. Эти прямые называются изобарами идеального газа.

Третий газовый закон, получивший название закона А. Авогадро, открыт в 1811 г. Он формулируется следующим образом: при одинаковом давлении и одинаковой температуре одинаковые объемы разных газов содержат одинаковое число молекул.

При 0°C и 760 мм рт. ст. ($1,01325 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$) объем 1 моль газа $V_0 = 22,415 \text{ л}$. Число молекул, содержащихся в 1 моль, называется постоянной Авогадро: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Закон Авогадро сыграл большую роль в развитии химии. Прежде всего он способствовал признанию атомно-молекулярного учения, сформулированного впервые в середине XVIII в. М. В. Ломоносовым. Пользуясь числом Авогадро, можно вычислить массы атома и молекулы и их размеры.

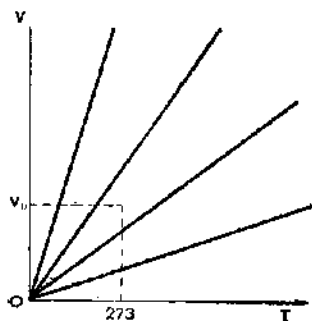


Рис. 2. Изобары идеального газа

§ 2. Уравнение состояния идеального газа

Соотношение, связывающее между собой давление, объем и температуру (p, V, T) (уравнение состояния), может быть выведено путем объединения законов Бойля — Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро.

Возьмем объем V_0 данной массы газа при 0°C и давлении p_0 . При температуре T объем этой массы газа изменится до V_t , а давление — до p_t . Перейдем в две стадии от одного состояния к другому. Сначала изменим давление от p_0 до p_t при постоянной температуре T_0 . При этом объем изменится от V_0 до V_1 и согласно закону Бойля—Мариотта $p_0 V_0 = p_t V_1$. Затем изменим температуру газа от T_0 до T при постоянном давлении p_t . Тогда объем газа изменится от V_1 до V_t , причем согласно закону Гей-Люссака $\frac{V_1}{T_0} = \frac{V_t}{T}$. Умножим левую и правую части последнего уравнения на p_t : $\frac{p_t V_1}{T_0} = \frac{p_t V_t}{T}$. Но так как $p_t V_1 = p_0 V_0$, то

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_t V_t}{T}$$

Для любого состояния получим:

$$\frac{pV}{T} = r; \quad pV = rT, \quad (4)$$

где r — постоянная, зависящая от природы газа и его количества.

Уравнение (4) было выведено Б. Э. Клапейроном (1834).

Д. И. Менделеев заменил постоянную r в уравнении Клапейрона постоянной R , которая относится к 1 моль газа, т. е.

$$r = nR,$$

где n — число молей газа. Тогда

$$pV = nRT \quad (5)$$

Это уравнение и является уравнением состояния идеального газа, или уравнением Менделеева — Клапейрона (1874).

В уравнении (5) R не зависит от природы и количества газа. Этот коэффициент называется универсальной газовой постоянной. Величина и размерность R определяется теми единицами, которыми измеряют давление и объем.

Согласно уравнению (5)

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{p_0 V_0}{T_0},$$

где V_0 — объем 1 моль газа при нормальных условиях (22,415 л при $p = 760$ мм рт. ст. и $t = 0^\circ\text{C}$).

В системе единиц СИ $p_0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$,

$$V_0 = 22,415 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3, T_0 = 273,16 \text{ К}$$

$$R = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,415 \cdot 10^{-3}}{273,16} = 8,314 \left(\frac{\text{дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$$

Физический смысл газовой постоянной станет ясным, если учесть, что при постоянном давлении с повышением температуры увеличивается объем газа. Следовательно, в данном случае в уравнении состояния (5) будет изменяться только значение температуры и объема.

Обозначим увеличение объема через ΔV , а повышение температуры через ΔT , тогда уравнение состояния (5) примет вид:

$$p(V + \Delta V) = R(T + \Delta T)$$

Раскроем скобки:

$$pV + p\Delta V = RT + R\Delta T$$

Но $pV = RT$, следовательно, и $p\Delta V = R\Delta T$, откуда

$$R = \frac{p\Delta V}{\Delta T}$$

Произведение давления на изменение его объема есть работа. Обозначим работу через A . Можно написать, что $p\Delta V = A$. Поэтому

$$R = \frac{A}{\Delta T} \quad (6)$$

Если изменение температуры $\Delta T = 1^\circ$, тогда $R = A$. Отсюда вытекает, что *газовая постоянная равна той работе против внешнего давления, которую производит 1 моль газа при повышении температуры на 1°C .*

Уравнение состояния идеального газа применяют для определения молекулярной массы газа и приведения объема газа к нормальным условиям. В этом случае заменяют в уравнении (5) n его значением:

$$n = \frac{m}{M},$$

где m — навеска газа; M — масса моля.
Тогда

$$pV = \frac{mRT}{M},$$

отсюда

$$M = \frac{mRT}{pV} \quad (7)$$

Необходимо отметить, что по формуле (7) можно определить массу моля только для тех веществ, которые при переводе в газообразное состояние не диссоциируют. Такое вещество, как, напри-

мер, хлорид фосфора (V), при повышении температуры разлагается на хлорид фосфора (III) и хлор, поэтому истинную массу моля его с помощью данной формулы определить нельзя.

Для приведения объема газа к нормальным условиям пользуются следующей формулой:

$$\frac{p_0 V_0}{273} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$$

Отсюда

$$V_0 = \frac{p_1 V_1 \cdot 273}{T_1 p_0}$$

Уравнение состояния идеального газа относится не только к индивидуальному газу, но применимо также и к смесям газов в любой пропорции, если только они не взаимодействуют между собой. Действительно, согласно закону Дальтона (1807): общее давление смеси газов, находящихся в определенном объеме, равно сумме парциальных давлений всех входящих в него газов, т. е.

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i \quad (8)$$

где p — общее давление смеси; $p_1, p_2, p_3, \dots, p_i$ — парциальные давления компонентов смеси.

Если газовая смесь содержит $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ молей различных компонентов, то общее число молей будет равно $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i$. Пусть общий объем смеси, занимаемый при температуре T , будет равен V , тогда очевидно, что для парциальных давлений p_1, p_2, p_3, \dots этих компонентов в смеси должны быть справедливы соотношения:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V}, \quad p_2 = \frac{n_2 RT}{V}, \quad \dots, \quad p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (8a)$$

Введя это в уравнение (8), получим:

$$p = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i) \frac{RT}{V} = n \frac{RT}{V} \quad (8b)$$

Если разделить одно из уравнений (8a) на уравнение (8b), то можно найти соотношение между парциальным давлением одного из газов p_i и общим давлением p газовой смеси:

$$p_i = \frac{n_i}{n} \cdot p, \quad \text{или} \quad p_i = N_i p, \quad (9)$$

где N_i — молярная доля данного компонента в смеси.

§ 3. Кинетическая теория газов

Основные положения молекулярно-кинетической теории, которые объяснили газовые законы, были высказаны в середине XVIII в. русскими учеными М. В. Ломоносовым и Д. Бернулли.

В кинетической теории идеального газа имеются некоторые допущения.

1. Молекулы рассматриваются как математические точки.
2. Силы взаимного притяжения между молекулами настолько малы, что ими можно пренебречь.
3. Молекулы находятся в непрерывном хаотическом движении.
4. При столкновении молекул общее количество их кинетической энергии не изменяется.

При столкновении молекул происходит изменение направления и скорости их движения. Поэтому в любой данный момент имеются молекулы, движущиеся с различными скоростями. Однако благодаря огромному количеству молекул скорость движения их можно выразить некоторой средней величиной. Для данной температуры средняя скорость молекул есть величина постоянная.

При расчетах нередко пользуются средней квадратичной скоростью, так как квадраты скоростей независимо от направления скорости молекул имеют один и тот же знак:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{N}} \quad (10)$$

Кинетическая теория дает возможность связать давление p и объем V со средней квадратичной скоростью движения молекул \bar{u} . Каждая частица может двигаться в трех направлениях: x , y и z . Ограничим 1 см^3 газа (рис. 3), содержащий N число молекул, движущихся со средней квадратичной скоростью \bar{u} , обозначим массу молекул через m . Известно, что давление газа на стенку сосуда измеряется тем количеством движения, которое получает эта стенка в течение 1 сек от ударов молекул на 1 см^2 ее поверхности. Найдем давление на грань $abcd$ в 1 см^2 .

При ударе молекулы о стенку она сообщает ей количество движения mi , а затем при упругом отражении получает от стенки равное количество движения, но с обратным знаком. Следовательно, общее изменение количества движения равно разности количества движения до и после удара, т. е. $mi - (-mi) = 2mi$. Согласно второму закону Ньютона изменение количества движения при ударе

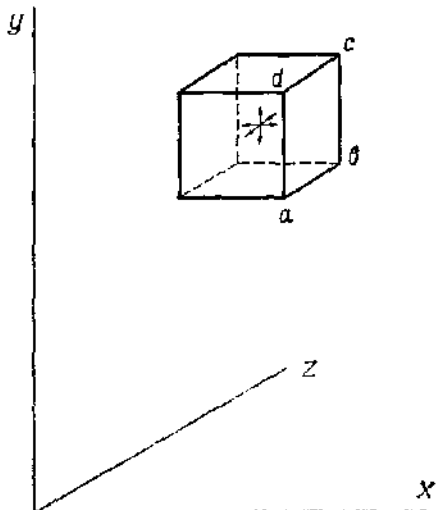


Рис. 3. Схема для вывода основного уравнения кинетической теории.

определяет силу этого удара. Если число ударов в 1 сек равно n , то

$$p = n \cdot 2m\bar{u}$$

Так как движение молекул беспорядочно и ни одно направление движения не является преимущественным, то можно предположить, что из молекул, заключенных в 1 см³, в каждый момент движется по направлению к каждой из шести граней куба $N/6$ молекул. Так как скорость молекул равняется \bar{u} см/сек, то в 1 сек на 1 см² поверхности приходится $1/6 N\bar{u}$ ударов. Приращение количества движения от всех молекул в 1 сек на каждую грань равно $1/6 N\bar{u}2m$. Это и есть то давление p , которое испытывает стенка сосуда:

$$p = \frac{1}{6} N\bar{u} \cdot 2m$$

Если возьмем 1 моль газа, то

$$NV = N_A, \quad N = \frac{N_A}{V},$$

откуда

$$p = \frac{1}{3} \frac{N_A}{V} m\bar{u}^2, \text{ или } pV = \frac{1}{3} N_A m\bar{u}^2 \quad (11)$$

Это уравнение является основным уравнением кинетической теории газов.

Так как $N_A m$ равняется массе моля — M , то

$$pV = \frac{1}{3} M\bar{u}^2 = RT \quad (11a)$$

Из уравнения (11a) можно рассчитать среднюю кинетическую энергию молекулы газа, среднюю скорость движения молекул и др.

Кинетическая энергия молекулы газа. Если в уравнении (11)

$1/3 N_A m\bar{u}^2$ умножим и разделим на 2, то получим:

$$\frac{2}{3} N_A \frac{m\bar{u}^2}{2} = RT \quad (11б)$$

Здесь выражение $\frac{m\bar{u}^2}{2}$ представляет собой среднюю кинетическую энергию молекулы газа; обозначим ее через $\bar{\epsilon}$, тогда

$$\frac{2}{3} N_A \bar{\epsilon} = RT,$$

откуда $\bar{\epsilon} = \frac{3R}{2N_A} \cdot T$, или, заменив $\frac{R}{N_A}$ на k , получаем:

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT, \quad (12)$$

где $k = \frac{R}{N_A}$ — газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле, и называется постоянной Больцмана.

Числовое значение постоянной Больцмана находим:

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8,314}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ (дж/град)}$$

Уравнение (12) показывает, что кинетическая энергия $\bar{\epsilon}$ молекулы газа прямо пропорциональна абсолютной температуре и не зависит от природы газа, размеров или массы его молекул. Значение температуры из уравнения (12) определяется следующим выражением:

$$T = \frac{2\bar{\epsilon}}{3k} = K\bar{\epsilon}$$

Таким образом, абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии $\bar{\epsilon}$ молекул идеального газа и поэтому служит мерой энергии. С точки зрения молекулярно-кинетической теории абсолютный нуль температуры может быть определен как температура, при которой кинетическая энергия молекул равна нулю. При постоянном значении T $\bar{\epsilon}$ также остается постоянной. Следовательно, средние кинетические энергии отдельных молекул всех газов при данной температуре равны между собой. Кинетическая энергия моля газа, содержащего N_A молекул, равна $N_A \bar{\epsilon} = E$. Учитывая это, вместо уравнения (11б) получаем

$$RT = \frac{2}{3} E, \text{ откуда } E = \frac{3}{2} RT \quad (13)$$

Зависимость скорости движения молекул от их массы. Если взять равные объемы двух газов при одинаковых давлениях и температуре, то получается, что

$$\frac{1}{3} N m_1 \bar{u}_1^2 = \frac{1}{3} N m_2 \bar{u}_2^2, \text{ или } m_1 \bar{u}_1^2 = m_2 \bar{u}_2^2,$$

откуда

$$\frac{\bar{u}_1^2}{\bar{u}_2^2} = \frac{m_2}{m_1} \text{ и } \frac{\bar{u}_1}{\bar{u}_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$

Таким образом, отношение скоростей движения молекул двух газов обратно пропорционально корню квадратному из отношения их масс.

Зависимость скорости движения молекул газа от температуры. Из уравнения (11) при постоянном давлении имеем:

$$\text{для } T_1: \frac{1}{3} N m \bar{u}_1^2 = RT_1$$

$$\text{для } T_2: \frac{1}{3} N m \bar{u}_2^2 = RT_2$$

Разделив первое выражение на второе, получаем:

$$\frac{\bar{u}_1^2}{\bar{u}_2^2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ и } \frac{\bar{u}_1}{\bar{u}_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

Таким образом, средняя скорость движения молекул газа прямо пропорциональна корню квадратному из абсолютной его температуры.

Средняя скорость движения молекул. Из уравнения (11а) находим, что

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Пользуясь этой формулой, можно вычислить средние квадратичные скорости молекул различных газов при различных температурах. При вычислении скорости в *см/сек* необходимо выражать *R* в *эрг/моль · К*. Так, например, для водорода при 0 °С

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,313 \cdot 10^7 \cdot 273}{2}} = 184\,500 \text{ (см/сек)} = 1845 \text{ (м/сек)}$$

Вследствие беспорядочного движения молекул невозможно найти скорость каждой молекулы в данный момент, но применение теории вероятности позволяет вычислить распределение молекул по скоростям, т. е. установить, какая доля общего числа молекул в данных условиях обладает скоростью, соответствующей средней скорости, и какая будет отличаться на ту или иную величину.

Распределение молекул по скоростям. Д. К. Максвелл (1860) вычислил распределение скоростей молекул в газе и открыл закон распределения скоростей. В таблице 1 приведены результаты вычисления распределения молекул кислорода.

Таблица 1

Распределение скоростей движения молекул кислорода при 0° С

Пределы скоростей в м/сек	Доля молекул, обладающих данными скоростями, от общего их числа в %	Пределы скоростей в м/сек	Доля молекул, обладающих данными скоростями, от общего их числа в %
Меньше 100	1,4	От 400 до 500	20,3
от 100 до 200	8,1	» 500 » 600	15,1
» 200 » 300	16,7	» 600 » 700	9,2
» 300 » 400	21,5	Больше 700	7,7

Приведенные данные показывают, что около половины всех молекул обладает скоростями, близкими к некоторой определенной средней скорости (300—500 м/сек).

На рисунке 4 в графической форме представлен закон распределения молекул по скоростям.

На оси ординат отложено число молекул (в процентах от общего числа), обладающих определенными скоростями, а на оси абсцисс — скорость в м/сек.

Как видно из графика, при любой температуре некоторая часть молекул имеет скорость, а следовательно, и кинетическую энергию,

большую, чем остальные молекулы. Кривая распределения молекул по скоростям имеет четко выраженный максимум. Скорость, отвечающая максимуму кривой, называется наиболее вероятной или наиболее вероятнейшей (т. е. скоростью, которой обладает наибольшее число молекул из общего числа молекул в данных условиях).

Для кислорода O_2 при $0^\circ C$ наиболее вероятная скорость равна 376 м/сек.

С повышением температуры максимум кривых смещается в сторону большей скорости (рис. 4). Распределение молекул данного газа по скоростям зависит, таким образом, лишь от температуры. Теперь мы можем сформулировать закон распределения молекул по скоростям: *не все молекулы движутся с одинаковой скоростью; с повышением температуры число молекул, обладающих наибольшей скоростью, увеличивается, иными словами, с повышением температуры наиболее вероятная скорость растет (закон распределения молекул по скоростям Максвелла).*

Распределение Больцмана. Поскольку скорость движения молекул связана с их кинетической энергией уравнением $\bar{\epsilon} = \frac{mv^2}{2}$, то распределение молекул по энергиям также будет описываться кривой с максимумом. Математическое выражение закона распределения частиц по энергиям дано Л. Больцманом, согласно которому в равновесной системе доля молекул, энергия которых равна и выше энергии ϵ , равна фактору Больцмана:

$$\frac{N_\epsilon}{N} = e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \text{ или } N_\epsilon = Ne^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (14)$$

где N_ϵ — число молекул с энергией ϵ и больше ϵ ; N — общее число молекул; k — постоянная Больцмана; e — основание натуральных логарифмов.

Если числитель и знаменатель показателя степени в уравнении (14) умножить на число Авогадро, то получим:

$$N_\epsilon = Ne^{-E/RT}, \quad (14a)$$

где $E = N_A \cdot \epsilon$ — кинетическая энергия, отнесенная к молю газа; $kN_A = R$ — универсальная газовая постоянная.

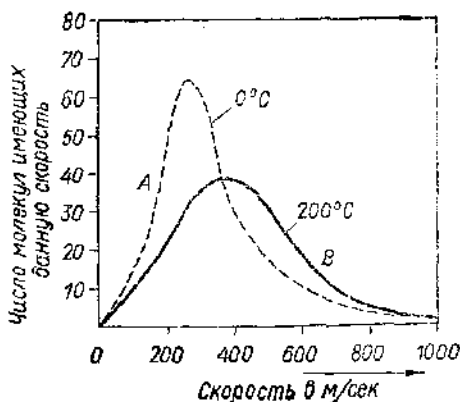


Рис. 4. Распределение молекул по скоростям

В химическое взаимодействие вступают не все сталкивающиеся молекулы, а лишь те, энергия которых равна какой-то минимальной энергии E или превышает ее. Такие молекулы называют активными, а энергия E в уравнении (14а) называется энергией активации химической реакции.

§ 4. Реальные газы

При исследовании газовых законов оказалось, что реальные газы могут давать значительные отклонения от величин, вычисляемых по уравнению состояния идеального газа. Так, согласно закону Бойля — Мариотта произведение объема газа на давление при данной температуре должно быть величиной постоянной ($pV = K$).

Практически же, например, для азота найдено: если при $p = 1 \text{ атм}$ $pV = 100$, то при $p = 430,86 \text{ атм}$ $pV = 126,96$ (вместо 100, как это следовало бы по закону Бойля — Мариотта).

Отклонения свойств реальных газов (воздуха) от закона Бойля — Мариотта были описаны еще М. В. Ломоносовым.

Экспериментальные исследования этого вопроса были проведены Д. И. Менделеевым и А. В. Реньо.

Отклонения реальных газов от законов, выведенных для идеальных газов, связаны с двумя факторами: наличием взаимного притяжения между молекулами и наличием у них собственного объема. Объем, занимаемый данной массой газа, представляет собой сумму объема самих молекул и объема межмолекулярных пространств. С возрастанием давления объем межмолекулярного пространства сильно уменьшается и объем самих молекул уже необходимо учитывать. Поэтому в уравнении Менделеева $pV = RT$ объем должен быть уменьшен на некоторую величину b и вместо V надо брать $V - b$. Величина b зависит от объема молекул, но не равна ему; она приблизительно в четыре раза больше собственного объема молекул и называется *не с ж и м а е м ы м о б ъ е м о м*.

Взаимное притяжение молекул газа обусловлено действием сил Ван-дер-Ваальса. Силы эти, вызывая уменьшение объема газа, действуют на него как некоторое добавочное давление к внешнему, которое называют *внутренним давлением*. Оно возрастает прямо пропорционально квадрату плотности, т. е. $p = ad^2$, где a — величина, постоянная для данного газа. Плотность газа обратно пропорциональна его удельному объему:

$$d = \frac{1}{V}, \text{ откуда } p = \frac{a}{V^2},$$

где V — удельный объем газа.

Таким образом, мы приходим к уравнению состояния реальных газов (уравнение Ван-дер-Ваальса):

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT \quad (15)$$

В таблице 2 приведены значения величин a и b для некоторых газов (объемы выражены в миллилитрах, а давление — в атм, отнесенных к 1 моль газа).

Таблица 2

Значение коэффициентов a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса
для некоторых газов

Газ	a в $\text{м}^6/\text{моль}^2$	b в $\text{м}^3/\text{моль}$	Газ	a в $\text{м}^6/\text{моль}^2$	b в $\text{м}^3/\text{моль}$
He	$35,5 \cdot 10^8$	$23,9 \cdot 10^{-6}$	O ₂	$1390 \cdot 10^8$	$31,9 \cdot 10^{-6}$
H ₂	$248 \cdot 10^8$	$26,7 \cdot 10^{-6}$	CO ₂	$3660 \cdot 10^8$	$42,8 \cdot 10^{-6}$
N ₂	$1368 \cdot 10^8$	$38,6 \cdot 10^{-6}$	C ₂	$6585 \cdot 10^8$	
CO	$1480 \cdot 10^8$	$39,6 \cdot 10^{-6}$	H ₂ O	$5521 \cdot 10^8$	$30,4 \cdot 10^{-6}$

Как видно из таблицы 2, значения коэффициентов a и b для различных газов колеблются в довольно широких пределах и в значительной мере зависят от полярности молекул и их массы.

С уменьшением плотности газа уравнение состояния реальных газов приближается к уравнению состояния идеального газа.

Уравнение (15) является приближенным и не дает строго количественного совпадения вычисленных величин и опытно установленных, но качественно оно правильно отражает общие закономерности поведения реальных газов и переход от газообразного состояния к жидкому.

Критические состояния. Увеличивая давление и понижая температуру, можно все газы превратить в жидкости. В 1823 г. М. Фарадей осуществил сжижение хлора, аммиака и других газов путем их сжатия и охлаждения. Ему не удалось превратить в жидкость водород, кислород, оксид углерода (II), азот.

Возникло предположение, будто эти газы превратить в жидкость нельзя, в связи с чем они были названы «постоянными» газами. При этом внимание обращалось на применение высоких давлений. Однако Д. И. Менделеевым (1860), а затем Т. Эндрьюсом (1869) было установлено, что для каждого газа имеется предельная температура, выше которой он не может быть сжижен, как бы сильно ни увеличивали давление. Эта температура была названа Д. И. Менделеевым температурой абсолютного кипения, а Т. Эндрьюсом — критической температурой. Давление, необходимое для сжижения газа при критической температуре, называется критическим давлением; объем моля вещества при критической температуре и критическом давлении называется критическим объемом.

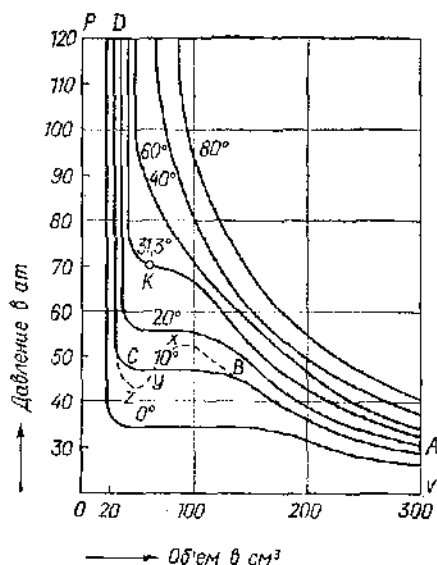


Рис. 5. Изотермы уравнения реального газа

Зависимость между величинами V и P при постоянной T в уравнении реального состояния газа можно представить графически (рис. 5). Кривая $DCBA$ на рисунке 5 носит название и з о т е р м ы состояния реального газа. Изотерма состоит из трех частей. На участке кривой AB объем изменяется обратно пропорционально давлению, т. е. согласно уравнению Бойля — Мариотта. На участке CD большому изменению давления соответствует малое изменение объема. Такое поведение характерно для жидкого состояния, следовательно, эта часть кривой соответствует жидкому состоянию. Участок кривой BC отвечает переходу газа в жидкость. Следовательно, кривая изотермы охватывает и газообразное и жидкое состояние.

Если начертить ряд изотерм какого-нибудь реального газа, например оксида углерода (IV), для постепенно повышающихся температур (рис. 5), то с увеличением температуры горизонтальная часть BC изотермы становится все короче и, наконец, у изотермы для $31,3^\circ\text{C}$ превращается в точку K , в которой оксид углерода (IV) переходит в жидкость сразу всей массой. При температуре выше $31,3^\circ\text{C}$ его не удастся перевести в жидкость ни при каком давлении, а изотермы при дальнейшем повышении температуры все более похожи на изотермы идеального газа.

Точка K отвечает критическому состоянию.

Для изучения критического состояния вещества, например эфира, им заполняют прочную стеклянную ампулу до половины.

Состояние газа, находящегося под критическим давлением при критической температуре и занимающего, следовательно, критический объем, называется к р и т и ч е с к и м состоянием газа.

Критические константы некоторых веществ приведены в таблице 3.

Первые систематические определения критических температур различных жидкостей были осуществлены профессором Киевского университета М. П. Авенариусом и его сотрудниками: А. И. Надеждиным, В. И. Зайончевским, В. П. Павловским и другими (1880—1890). Изучал критическое состояние (1882—1894) выдающийся русский физик А. Г. Столетов.

Критические константы некоторых веществ

Вещество	Температура в °C	Давление в н/м ²	Объем в л
H ₂	— 239,9	$12,97 \cdot 10^5$	0,064
N ₂	— 127	$33,93 \cdot 10^5$	0,090
O ₂	— 118,8	$50,35 \cdot 10^5$	0,078
CO ₂	+ 31,3	$73,85 \cdot 10^5$	0,094
H ₂ O	+ 374,2	$221,04 \cdot 10^5$	0,056

Затем доводят эфир до кипения для удаления воздуха из ампулы, после чего ампулу запаивают. Над жидкостью, запаиванной в ампуле, должен находиться только ее насыщенный пар. В начале опыта жидкость в ампуле занимает определенный объем, причем их разделяет четкий мениск.

При повышении температуры плотность жидкости будет уменьшаться, как показано на рисунке 6 (верхняя кривая). Одновременно увеличивается плотность пара над жидкостью (нижняя кривая). При 193,8 °C кривые сливаются, т. е. плотность жидкости становится равной плотности пара (0,2625 г/см³). В этой точке исчезает мениск, разделявший жидкую и парообразную фазу. Если ампула соединена с манометром, то одновременно с этим может быть измерено критическое давление.

Наблюдение исчезновения мениска — один из способов нахождения критической температуры.

При температурах ниже критической переход из жидкого состояния в газообразное происходит скачком в точке кипения. В критической точке этот переход осуществляется плавно.

Вблизи критической точки возрастает вероятность возникновения различных микроскопических сгущений и разрежений вещества. Эти так называемые флуктуации плотности вызывают в парообразном слое образование микроскопических капель жидкости, а в жидком — микроскопических пузырьков пара. Флуктуация плотности проявляется в опалесценции, которая наблюдается в этой области.

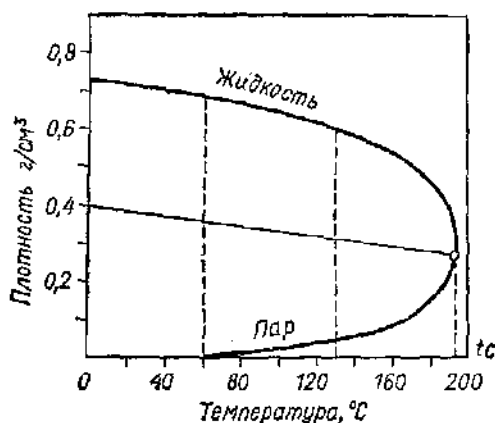


Рис. 6. Плотности равновесных между собой жидкого и парообразного эфира при различных температурах

Точки z и x на рисунке 5 связаны с метастабильным состоянием жидкости и газа соответственно. Точка z соответствует перегретой жидкости, если вести процесс в сторону понижения давления. Точка x соответствует переохлажденному газу, если процесс вести в сторону увеличения давления. Появление центров образования жидкой фазы в точке x приводит к переходу газообразной фазы в жидкую и к уменьшению давления и объема до значения в точке y . Точно так же снижение давления до его значения в точке z приводит к вскипанию жидкости. При этом объем и давление увеличатся до значений в точке y .

Сжижение газов. Чтобы достичь сжижения газа, необходимо охладить его до критической температуры. Д. И. Менделеев писал, что несжижаемость некоторых газов (кислорода, азота, водорода) может быть обусловлена только тем, что опыты ставились при температурах более высоких, чем их температуры абсолютного кипения; понижением начальной температуры опытов можно осуществить их сжижение.

Это предсказание Д. И. Менделеева вскоре сбылось. В 1883 г. польские ученые Д. Ольшевский и З. Врублевский получили жидкий кислород. Позднее были сжижены и другие «постоянные газы».

В 1895 г. была построена первая установка для сжижения воздуха.

Сжиженные газы за последние годы получили широкое применение в промышленности. Некоторые газы, например хлор, аммиак, хранят и транспортируют в жидком состоянии в стальных баллонах. Жидкий кислород нашел большое применение для получения взрывчатых веществ (оксиликвитов), в машиностроении (при насадке металлических колец), в металлургической промышленности, в авиации и т. д. Жидкий воздух применяют в лаборатории для получения низких температур до -180°C .

§ 5. Свойства газов при высоких температурах. Плазма

С повышением температуры усиливается тепловое движение частиц: его энергия при высоких температурах становится почти соизмеримой с энергией химической связи в молекулах и электронах в атомах и молекулах. При высоких температурах в газах возникают возбужденные частицы — продукты распада молекул на отдельные атомы или группы атомов (радикалы), находящиеся в равновесии с исходными молекулами. Образовавшиеся радикалы и возбужденные атомы реакционно способны; они вступают во взаимодействие между собой и другими частицами, давая новые сочетания, редко встречающиеся при обычных температурах.

При нагревании газы приобретают электропроводность и наблюдается видимое свечение, что объясняется частичной ионизацией молекул газа и возбуждением некоторых атомов. Возбужденный атом — это такое состояние атома, когда часть электронов в результате теплового движения (или поглощения другого вида энер-

гии) переходит на более высокий уровень (возбужденное состояние), не отрываясь от атома. При переходе из возбужденного состояния в нормальное энергия электронов выделяется в виде света. Возникновение же электропроводности объясняется появлением свободных электронов в результате их отрыва от некоторой части атомов.

Электропроводность и свечение возникают в газах не только при нагревании, но и при сильном облучении газа ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами, при действии на газ потока электронов и ионов. Ионизация газов происходит и под влиянием сильного электрического поля. Газ, обладающий свойством электропроводности и свечения, представляет собой форму агрегатного состояния вещества, которое получило название *плазмы*.

Плазма — это газ, состоящий из равного количества положительно и отрицательно заряженных частиц, так что она не имеет заряда. По сравнению с известными проводниками, в частности металлами и электролитами, плазма в тысячи раз легче. Во многих случаях плазма ведет себя подобно газам.

Хаотическое движение частиц, в отличие от газов, в плазме можно упорядочить при наложении магнитного или электрического поля.

Солнце представляет собой гигантский шар плазмы с диаметром 1400 тыс. км, что равняется 109 диаметрам Земли. Следовательно, все явления, наблюдаемые на Солнце, связаны с процессами, происходящими в плазме. Состав плазмы Солнца меняется от поверхности к центру. Наряду с ионизированными молекулами при приближении к центру обнаруживаются неоднократно ионизированные молекулы и атомы до атомных ядер и ядерные частицы, в частности протоны и нейтроны.

По современным взглядам, плазма — это основная форма вещества в известной нам части вселенной. В настоящее время считают, что все планеты Солнечной системы, вместе взятые, обладают массой, меньшей 0,002 массы Солнца, т. е. плазма составляет 99% массы всей Солнечной системы. На долю твердого и жидкого вещества в Солнечной системе приходится не более 1%. Каковы же свойства плазмы?

Плазма обладает специфическим движением, которое обусловливается наличием большого количества зарядов. Как известно, у неионизированных систем оно происходит под действием сил тяжести, инерции, упругости, а здесь — под влиянием магнитных и электрических сил. Беспорядочное движение электронов и ионов приводит к тому, что плотность одинаково заряженных частиц на одних участках становится большей или меньшей, в результате чего заряд на одних участках или увеличивается, или уменьшается, что вызывает движение противоположно заряженных частиц в его сторону. В результате этого движения возникают колебания типа маятника, так как перемещение зарядов приводит к образованию новых участков с различной плотностью зарядов одного знака,

т. е. возникают волны положительного и отрицательного электричества.

Одним из важных свойств плазмы является возможность возникновения электромагнитных колебаний в широком диапазоне под влиянием движения, происходящего в самой плазме, или под влиянием электрического тока. При наличии внешнего магнитного поля плазма начинает перемещаться в направлении, перпендикулярном току, что позволяет, действуя электромагнитным полем, замкнуть движение плазмы по кругу.

Это свойство плазмы используют для получения высоких температур. Известно, что для разогрева 1 г дейтерия до $1\,000\,000^\circ\text{C}$ требуется всего $7,2 \cdot 10^6$ джоулей, а за счет термоядерной реакции $4\text{H} \rightarrow \text{He} + Q$, возникающей при этом, можно получить энергию, в 50 тысяч раз большую.

Однако в результате потерь теплоты газ практически можно нагреть только до $10\,000 - 100\,000^\circ\text{C}$.

Как решить проблему высоких температур, необходимых для протекания термоядерных реакций? Один из путей решения этой сложной задачи заключается в том, чтобы вещество, находящееся в состоянии плазмы, сжать внутри сосуда с помощью магнитного поля в виде шнура так, чтобы плазма не соприкасалась со стенкой сосуда. Здесь роль стенки принимает на себя магнитное поле. Таким образом, возникла идея так называемой магнитной бутылки. Такая идея в разных вариантах разрабатывается учеными физиками и химиками Советского Союза, США и других стран. Магнитное поле легко можно создать специальными катушками — магнитными линзами (соленоидами), по которым протекает сильный электрический ток. Для этой цели можно использовать сжатие столба плазмы (потока плазмы) собственным магнитным полем. Сущность идеи заключается в том, что в прямые цилиндрические сосуды с разреженным газом пропускается ток до $2 \cdot 10^6$ а. При этом в сжимаемом плазменном шнуре возникает температура до $1\,000\,000^\circ\text{C}$ и в плазме начинаются ядерные процессы, сопровождающиеся испусканием нейтронов и рентгеновских лучей большой жесткости. Вероятность термоядерных реакций при этой температуре еще мала. Энергия термоядерных реакций в этом случае составляет небольшую долю энергии, расходуемой на нагрев плазмы. Задача заключается в том, чтобы нагреть плазму до температуры, при которой начинается ядерная реакция такой интенсивности, что выход энергии будет значительно превышать затраты на нагрев плазмы.

§ 6. Общая характеристика жидкого состояния

Долгое время считали, что жидкость состоит из беспорядочно движущихся и хаотически расположенных молекул. Однако, как показали исследования последних десятилетий, внутреннее строение жидкостей значительно сложнее внутреннего строения не только газов, но и кристаллов.

Жидкости в отличие от газов обладают значительно большей плотностью и силами притяжения между частицами, почти постоянным объемом. Сжимаемость жидкостей очень мала. Так, например, для того чтобы уменьшить объем воды на 1%, требуется давление около 200 атм ($203 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$), тогда как для уменьшения объема газа на 1% достаточно приложить силу, примерно в 20 000 раз меньшую. С увеличением давления жидкость сжимается все меньше и меньше.

Незначительная сжимаемость жидкости связана с наличием большого внутреннего давления. Внутреннее давление измерить нельзя, но его можно вычислить, зная коэффициент сжатия жидкости, оно равно: для воды — 14 600 атм ($15 \cdot 10^8 \text{ н/м}^2$), этилового спирта — 3900 атм ($3,95 \cdot 10^8 \text{ н/м}^2$), бензола — 380 атм ($3,85 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$), эфира — 270 атм ($2,74 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$).

С внутренним давлением связано значительное поглощение теплоты при испарении.

Коэффициенты объемного расширения жидкостей гораздо меньше, чем коэффициенты объемного расширения газов (табл. 4).

Таблица 4

Коэффициент объемного расширения некоторых жидкостей при 18°C

Жидкость	Коэффициент расширения	Жидкость	Коэффициент расширения
Вода	0,00018	Этиловый спирт	0,00106
Серная кислота (100%)	0,00050	Бензол	0,00106
Анилин	0,00084	Хлороформ	0,00128

Зависимость между объемом газов и его температурой по закону Гей-Люссака можно выразить уравнением:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t)$$

Для жидкостей эта зависимость выражается более сложным уравнением:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3),$$

где α , β , γ — коэффициенты, определяемые эмпирически для разных жидкостей.

Объем 1 моля идеального газа при одинаковых условиях есть величина постоянная, для жидкостей же он различен и зависит от массы моля и плотности жидкости. Объем моля жидкости находят делением массы его на плотность:

$$V = \frac{M}{d}$$

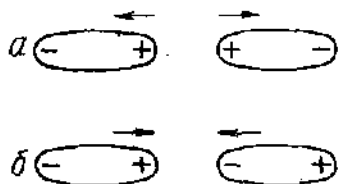


Рис. 7. Взаимное положение полярных молекул в жидкости:

а — неустойчивое (отталкивание);
б — устойчивое (притягивание)

Объем 1 моль жидкостей отличается от объема газов и тем, что он приблизительно равен сумме объемов атомов элементов, входящих в состав молекулы. Эта закономерность особенно отчетливо проявляется, если рассматривать объемы 1 моль жидкостей при температурах кипения.

При малых расстояниях между молекулами имеет значение не только их объем, но и их строение. Если молекулы жидкости полярны, то

играет роль еще и взаимодействие между диполями, и различные взаимные положения молекул становятся энергетически неравноценными. Так, положение а (рис. 7), отвечающее взаимному отталкиванию молекул, будет неустойчивым. Наоборот, положение б отвечает усилению взаимного притяжения между молекулами, в результате чего возникают комплексы.

Комплексы могут образовываться не только двумя, но и большим числом молекул. Под действием теплового движения других молекул они могут распадаться.

В том случае, когда силы притяжения соизмеримы с силами, обуславливающими тепловые колебания, частицы жидкости могут колебаться, перемещаться и вращаться. Когда же силы, вызывающие тепловые колебания частиц, превышают силу их связи с другими, частицы могут перемещаться на расстояние порядка их диаметров, образуя новые связи, в результате чего возникают новые комплексы.

Явление образования из молекул комплексов получило название ассоциации (объединения). К ассоциированным жидкостям относятся: вода, ацетон, сжиженный аммиак и др. Степень ассоциации у различных жидкостей различна. Сильно ассоциированные жидкости заметно отличаются от неассоциированных многими свойствами (большой теплотой испарения, меньшей летучестью).

Ассоциация вызывается не только междипольным взаимодействием, но и образованием водородной связи атома водорода с атомами наиболее электроотрицательных элементов (фтора, кислорода, азота и хлора и др.).

Водородная связь значительно слабее обычной. Наличием водородной связи объясняется ряд особенностей веществ: повышение температур плавления и кипения, отклонения в растворимости, особенности в колебательных и электронных спектрах и т. д.

Применение рентгеноструктурного анализа позволило обнаружить в воде, бензоле, ртути и других жидкостях при температурах, близких к температурам их затвердевания, в отдельных участках объема жидкости ничтожно малые кристаллики. Наблюдаемая в этих случаях некоторая упорядоченность расположения молекул

жидкостей позволяет сделать заключение, что жидкости по своим свойствам (особенно при температурах, близких к температуре замерзания) стоят ближе к твердым телам, чем к газам.

При понижении температуры жидкости могут затвердевать без упорядочения структуры. Вещество при этом находится в твердом состоянии, но структура его приближается к структуре жидкости.

Такое состояние вещества называется а м о р ф н ы м. При аморфном состоянии могут совершаться только колебательные движения частиц, как в твердых кристаллах. Примером аморфного состояния вещества являются стекла.

В отличие от газов жидкости обладают поверхностью раздела и, следовательно, поверхностной энергией. Они обладают также вполне измеряемым внутренним сцеплением (внутренним трением или вязкостью).

Выше критической температуры вся масса вещества превращается в газ.

Из физических свойств жидкостей для химии наибольшее значение имеют поверхностное натяжение, вязкость и давление (удругость) насыщенного пара их.

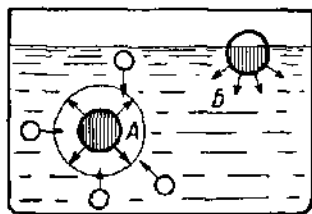


Рис. 8. Схема для объяснения возникновения поверхностного натяжения

§ 7. Поверхностное натяжение

Поверхностный слой обладает несколько иными свойствами, чем внутренние слои жидкости. Молекулы внутренних слоев равномерно окружены со всех сторон такими же точно молекулами, и, следовательно, силы притяжения их взаимно уравниваются (рис. 8). Молекулы поверхностного слоя оказываются под действием сил притяжения преимущественно со стороны жидкости, вследствие чего они как бы втягиваются внутрь жидкости. Эта особенность поверхностных молекул связана, таким образом, с внутренним давлением (см. гл. IX).

Под влиянием внутреннего давления поверхностный слой стремится сократиться. Отсюда стремление жидкости уменьшить поверхность при неизменном объеме, например, этим объясняется сферическая форма капель.

§ 8. Внутреннее трение (вязкость) жидкостей

Вязкостью, или внутренним трением, называется сопротивление, испытываемое средой при движении одних ее частей относительно других. При ламинарном движении жидкости все слои движутся параллельно друг другу со скоростями, возрастающими от

одного слоя к другому. Если скорости двух слоев, находящихся один от другого на расстоянии x см, равны v_2 и v_1 , то при переходе от слоя к слою на расстоянии 1 см скорость меняется на величину

$$\frac{v_2 - v_1}{x} = \frac{\Delta v}{x}$$

Между слоями, движущимися с различными скоростями, возникает сила F , стремящаяся выравнять эти скорости. Очевидно, что сила трения F будет прямо пропорциональна поверхности соприкосновения S и перепаду скорости $\frac{\Delta v}{x}$:

$$F = -\eta \frac{\Delta v}{x} S, \quad (16)$$

где η — коэффициент внутреннего трения, коэффициент вязкости, или динамическая вязкость.

Если $S = 1 \text{ см}^2$ и $\frac{\Delta v}{x} = 1$, то $\eta = F$.

Коэффициент вязкости численно равен той силе, которая действует на 1 см^2 жидкости, когда она движется параллельными слоями со скоростями, равномерно возрастающими от слоя к слою так, что скорости слоев, отстоящих на расстоянии 1 см, отличаются на 1 см/сек.

Для того чтобы выяснить размерность коэффициента вязкости, вычислим его из формулы (16):

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{x}{\Delta v}$$

Здесь сила выражается в динах, x — в см, Δv — в см/сек, а S — в см^2 . Отсюда размерность коэффициента вязкости равна:

$$\eta = \frac{2 \cdot \text{см} \cdot \text{см}}{\text{сек}^2} \cdot \frac{\text{сек}}{\text{см}^2 \cdot \text{см}} = \frac{2}{\text{см} \cdot \text{сек}} = 2 \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Эта единица называется п у а з о м (в честь французского ученого Пуазейля). В системе СИ 1 п (пуаз) = $0,1 \text{ па} \cdot \text{сек}$ (паскаль-секунда).

Один пуаз — это мера внутреннего трения жидкости, каждый квадратный сантиметр поверхности которой испытывает действие силы в 1 дина, когда скорости слоев, отстоящих на 1 см, отличаются на 1 см/сек. Коэффициент вязкости воды при $20,5^\circ \text{C}$ равен 1 сантипуаз).

Коэффициент вязкости зависит от природы жидкости. В таблице 5 приведены коэффициенты вязкости (внутреннего трения) для некоторых жидкостей (при 20°C).

Величина, обратно пропорциональная коэффициенту вязкости $\frac{1}{\eta}$, называется т е к у ч е с т ь ю.

Коэффициент вязкости некоторых жидкостей при 20 °С

Жидкость	Коэффициент вязкости в $\text{па} \cdot \text{с}$	Жидкость	Коэффициент вязкости в $\text{па} \cdot \text{с}$
Глицерин	1,499	Вода	0,001009
Касторовое масло	1,000	Четыреххлористый углерод	0,000965
Серная кислота	0,022	Бензол	0,000647
Ртуть	0,00155	Хлороформ	0,000568
Этиловый спирт	0,001194	Диэтиловый эфир	0,000234

Такие жидкости, как эфир, хлороформ, метиловый спирт, бензол, относятся к легко текучим, а такие, как глицерин, касторовое масло, — к трудно текучим или к малоподвижным жидкостям.

Коэффициент вязкости жидкостей зависит от температуры: с повышением температуры вязкость жидкостей понижается (табл. 6).

При низких температурах вязкость некоторых жидкостей увеличивается настолько, что они приобретают прочность твердых тел (стекло, смолы, некоторые растительные масла). На вязкость также сильно влияет давление. До 1000—2000 *атм* вязкость жидкостей растет приблизительно линейно, а выше — возрастает приблизительно в геометрической прогрессии. Вязкость является важным техническим показателем качества смазочных масел.

Таблица 6

Влияние температуры на вязкость воды

Температура в °С	Вязкость в <i>сп</i>	Температура в °С	Вязкость в <i>сп</i>
0	1,794	60	0,470
10	1,310	70	0,406
20	1,009	80	0,356
30	0,800	90	0,315
40	0,654	100	0,282
50	0,549		

Так, для нормальной работы подшипников, особенно когда сильно меняется температурный режим, например при частых остановках двигателя (автомобили и др.), имеет большое значение постоянство вязкости смазочных масел. С одной стороны, вязкость смазочных материалов не должна слишком падать при высоких температурах, а с другой стороны, при низких температурах вязкость не должна слишком возрастать. Последнее особенно сказывается при запуске двигателя — увеличивает длительность пускового периода и усиливает износ. Поэтому при подборе масел исследуют их вязкость при низкой и повышенной температурах.

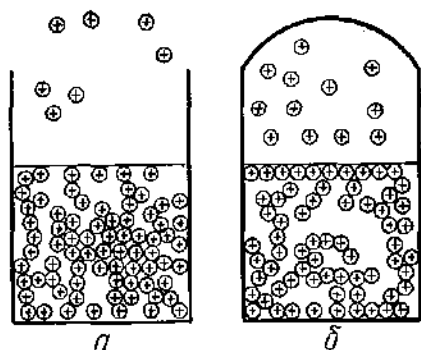


Рис. 9. Схема испарения жидкости:
а — в открытом сосуде; б — в закрытом
сосуде

§ 9. Давление насыщенного пара жидкости

Подобно молекулам газа, не все молекулы жидкости движутся с одинаковыми скоростями. Те молекулы, которые имеют большую скорость, а следовательно, и большую кинетическую энергию, достигая поверхностного слоя, могут преодолеть притяжение остальных молекул жидкости и перейти в парообразную фазу (рис. 9, а). Если испарение происходит в замкнутом пространстве (рис. 9, б),

то удалившиеся из жидкости молекулы могут в результате потери энергии после многократных столкновений со стенками сосуда, между собой или с поверхностью жидкости снова перейти в жидкость. Этот процесс превращения пара в жидкость, обратный испарению, называется процессом **конденсации пара в жидкость**. После того как оба эти процесса будут протекать с одинаковой скоростью, установится состояние равновесия: число молекул, вылетающих в единицу времени из жидкости, станет равным числу молекул, возвращающихся в течение этого же времени в жидкость. Над жидкостью устанавливается некоторая постоянная концентрация пара. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется **насыщенным**. Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью, называется **давлением насыщенного пара жидкости**.

Опытами установлено, что давление насыщенного пара имеет для каждой температуры определенную величину и что эта величина не зависит от количества жидкости и пара.

Таблица 7

Давление водяного пара при различных температурах

Температура в °C	Давление пара в н/м²	Примечание	Температура в °C	Давление пара в н/м²	Примечание
—50	3,9	Над льдом	50	12338	Над водой
—10	259	То же	100	$1,0131 \cdot 10^5$	То же
—10	285	Над переохлажденной водой	150	$4,76 \cdot 10^5$	*
0	611	Над водой и над льдом	200	$15,5 \cdot 10^5$	*

Если давление насыщенного пара равно внешнему давлению и пар по мере испарения удаляется (давление не растет), то испарение протекает не только с поверхности, но и внутри жидкости, путем образования пузырьков пара во всем объеме жидкости с выделением их. В этом случае происходит кипение и температура, при которой это происходит, называется температурой кипения. Таким образом, если испарение с поверхности жидкости происходит при любой температуре, то кипение происходит только при определенных температурах, когда давление пара делается равным внешнему атмосферному давлению. Давление насыщенного пара растет с температурой (табл. 7).

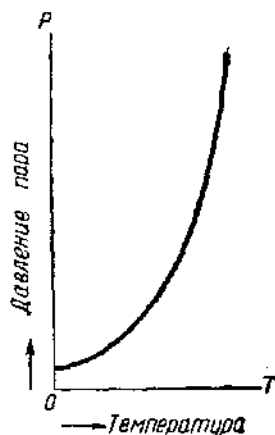


Рис. 10. Зависимость давления насыщенного пара жидкости от температуры

Зависимость между давлением пара и температурой можно изобразить графически (рис. 10). При низких температурах нарастание давления пара с повышением температуры идет медленно, при высоких — очень быстро. Кривая давления пара оканчивается в критической точке, когда давление пара равно критическому давлению. Давление пара, кроме температуры, зависит также от природы жидкости.

Кривая давления пара, представленная на рисунке 10, выражает не только зависимость давления насыщенного пара от температуры, но и зависимость температуры кипения от внешнего давления. При повышении давления всегда повышается и температура кипения жидкости. Температура, при которой жидкость кипит под атмосферным давлением (иначе говоря, при которой давление насыщенного пара становится равным 760 мм рт. ст.), называется нормальной температурой кипения.

§ 10. Характеристика свойств вещества в твердом состоянии

Вещество, имеющее форму и оказывающее сопротивление всякому действию, направленному на изменение формы, называется твердым. Твердые вещества могут быть кристаллическими и аморфными. Их свойства различны. Кристаллические вещества имеют определенную температуру плавления. Аморфные вещества не имеют определенной температуры плавления: при нагревании в известном интервале температур они постепенно размягчаются и, наконец, переходят в жидкое состояние. Поэтому аморфные вещества

принято рассматривать как переохлажденные жидкости, которые находятся в неустойчивом состоянии.

Аморфные вещества проявляют одинаковые свойства в различных направлениях, т. е. они **и з о т р о п н ы**. Если же взять кристалл какого-нибудь вещества, то некоторые свойства его окажутся неодинаковыми в зависимости от того, в каких направлениях эти свойства изучать, т. е. они **а н и з о т р о п н ы**. Анизотропность кристаллов сказывается на многих свойствах (теплопроводность, электропроводность, механическая прочность, преломляемость световых лучей и т. д.).

Кристаллы одновременно и однородны и анизотропны; свойства их по параллельным направлениям одинаковы, по непараллельным же могут быть различны.

Наконец, кристаллы имеют геометрическую форму, характерную для данного вещества. Еще М. В. Ломоносов в 1749 г. указывал, что внешняя форма кристалла лишь отображение его скрытого внутреннего строения.

В 1911 г. с помощью рентгеновского анализа удалось не только подтвердить сам факт закономерного расположения частиц в кристаллах, но и определить это расположение.

В настоящее время доказано, что большинство аморфных веществ можно получить в кристаллической форме, и наоборот. Например, известь, получающаяся обычно в виде аморфного порошка, может быть приготовлена в виде кристаллов кубической формы. Поэтому сейчас говорят не о кристаллических и аморфных веществах, а о кристаллическом и аморфном состоянии веществ. Переход аморфного состояния в кристаллическое затруднен наличием большого внутреннего трения в кристаллах и необходимостью длительного времени для кристаллизации.

Кристаллы состоят из закономерно расположенных в пространстве элементов: молекул атомов или ионов, которые образуют кристаллическую, или пространственную, решетку (рис. 11).

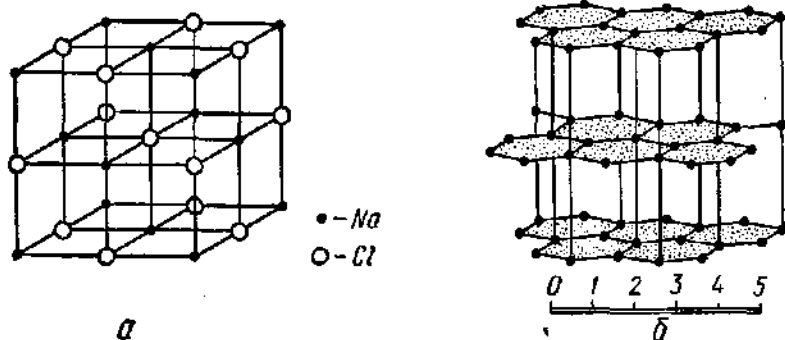


Рис. 11. Кристаллические решетки:

а — ионная; б — атомная

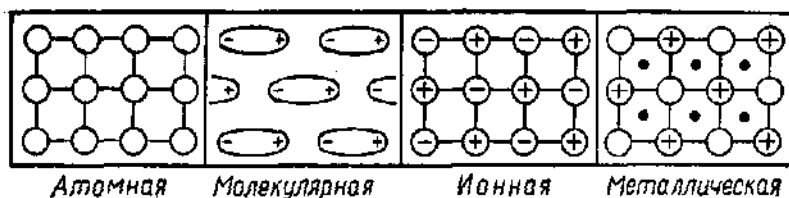


Рис. 12. Схемы кристаллических решеток

Кристаллы можно классифицировать по различным признакам. Обычно принято классифицировать их по геометрической закономерности расположения частиц в пространстве. В курсе же физической химии целесообразнее в основу классификации положить различие в характере связи между структурными элементами. Кристаллические решетки бывают ионные, ковалентные (атомные), молекулярные и металлические (рис. 12).

Ионные решетки построены из ионов, связанных электростатическими силами притяжения и отталкивания между ионами. Ионные решетки имеют соединения, у которых атомы химических элементов сильно различаются по величине сродства к электрону. Типичная ионная решетка у хлорида натрия. При сближении атомов натрия и хлора происходит переход электрона от атома натрия к атому хлора, в результате чего возникает ионная связь между ионами Na^+ и Cl^- . Количество ионов Na^+ , которое может разместиться вокруг иона Cl^- , ограничивается силами электростатического отталкивания между ионами Na^+ . Чем меньше сила отталкивания между ионами одинакового знака заряда, тем устойчивее кристалл. Количество катионов, которое может разместиться вокруг аниона для образования устойчивой структуры кристалла, зависит от зарядов и от отношения радиусов катиона и аниона (R). При $R > 0,73$ вокруг аниона может разместиться до восьми катионов; при R от 0,73 до 0,41 — до шести катионов, а при $R < 0,41$ — только 4.

Для щелочных металлов и галогенов известны следующие величины ионных радиусов (в Å):

$$r_{\text{Li}^+} = 0,78, \quad r_{\text{Na}^+} = 0,95, \quad r_{\text{K}^+} = 1,33$$

$$r_{\text{Cs}^-} = 1,65, \quad r_{\text{F}^-} = 1,33, \quad r_{\text{Cl}^-} = 1,81$$

$$r_{\text{Br}^-} = 1,96$$

Зная эти величины, нетрудно подсчитать число катионов, которые могут разместиться вокруг аниона. Так, например, для хлорида натрия $R = \frac{r_{\text{Na}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{0,95}{1,81} \approx 0,52$, т. е. меньше 0,73.

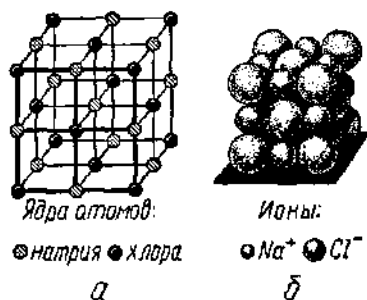


Рис. 13. Кристаллическая структура хлорида натрия:

а — расположение ядер атомов; б — расположение ионов.

Следовательно, вокруг аниона Cl^- размещается 6 катионов Na^+ . В хлориде цезия, где $R = \frac{r_{\text{Cs}^+}}{r_{\text{Cl}^-}} = \frac{1,65}{1,81} = 0,91$, размещается уже 8 катионов. Электронейтральность кристаллических решеток определяет равное количество катионов и анионов, т. е. на каждый катион должен приходится один анион (в случае одинаковых зарядов ионов). Так, на 6 ионов натрия в решетке хлорида натрия приходится шесть ионов хлора, а в хлориде MgCl_2 на каждый катион — 2 иона хлора. Кристаллическая решетка хлорида натрия построена из взаимопроникающих гранцентрированных кубических решеток, одна из которых содержит только катионы Na^+ , а другая — анионы Cl^- (рис. 13).

Вещества с ионными решетками при обычных условиях — твердые тела. Ионную решетку трудно разрушить. Вследствие этого соединения с ионной кристаллической решеткой имеют высокую температуру плавления. Благодаря компактности структуры решетки плавление веществ обычно происходит с увеличением объема.

В жидкостях, состоящих из полярных молекул (например, в воде), ионная кристаллическая решетка сравнительно легко разрушается — соединение растворяется. При разрушении кристалла до отдельных ионов происходит поглощение энергии, равной энергии образования кристаллической решетки. Взаимодействие же ионов с молекулами растворителя — сольватация протекает с выделением энергии. В зависимости от того, какой процесс превалирует, растворение сопровождается выделением или поглощением теплоты.

Для одного и того же растворителя растворимость кристалла с ионной решеткой зависит от энергии решетки, от величины радиусов ионов и их сольватации. С увеличением полярности молекул растворителя растворимость возрастает. В таблице 8 приведены данные растворимости кристаллов в различных растворителях.

Таблица 8

Растворимость веществ в г/100 г растворителя с ионной решеткой в спиртах $t = 25^\circ\text{C}$

Вещество с ионной решеткой	Растворимость в спиртах		
	метилловый ($\epsilon = 33$)	этиловый ($\epsilon = 24$)	пропиловый ($\epsilon = 20$)
KCl	0,53	0,02	0,00
NaCl	90	46	28
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1,26	0,02	0,02

В расплавленном состоянии вещества с ионной решеткой характеризуются высокой температурой кипения, большой теплотой парообразования и являются хорошими проводниками электрического тока.

Ковалентные (атомные) решетки состоят из атомов. Ковалентная связь возникает между атомами, имеющими неспаренные электроны. Силы ковалентной связи весьма значительны. Рассмотрим типичную атомную решетку, характерную для алмаза. Атомы углерода могут образовывать четыре ковалентные связи, направленные к четырем вершинам правильного тетраэдра, в центре которого находится атом углерода. С каждым атомом углерода могут быть связаны четыре атома углерода, каждый из которых имеет еще три неспаренных электрона, способных связать три атома углерода. В результате строится трехмерная решетка, состоящая только из атомов углерода. Все связи в таком кристалле равноценны, а углы, под которыми расположены атомы, равны. Понятие молекулы здесь так же несостоятельно, как и для хлорида натрия. Символ алмаза C означает лишь совокупность $6,023 \cdot 10^{23}$ атомов углерода.

В такой решетке атомы углерода могут быть замещены атомами кремния, бора и др., что характерно, например, для карбида кремния.

Атомные (ковалентные) решетки очень прочны. Для перехода твердого состояния в жидкое необходимо разорвать все ковалентные связи, для чего требуется значительная энергия. Так, например, карбид кремния плавится около $3000^\circ C$, а алмаз — выше $3500^\circ C$. Вещества с ковалентной решеткой практически нерастворимы, так как природа ковалентной связи препятствует взаимодействию между атомами ковалентной решетки и молекулами растворителя независимо от величины их полярности. Как правило, кристаллы с подобной решеткой обладают большой прочностью и твердостью. Они построены из атомов, и ионная проводимость здесь исключена. В них все электроны внешних слоев атомов образуют связи, и поэтому они не обладают и электронной проводимостью (нет свободных электронов). Атомные решетки типичны для неметаллических элементов, например углерода, бора, кремния, карбидов и др.

Многие вещества с атомной кристаллической решеткой, так же как нитриды, фосфиды, бориды, карбиды, силициды, широко используются в современной технике, что обусловлено их высокой термостойкостью, тугоплавкостью и твердостью.

Молекулярные решетки образованы молекулами, связанными между собой так называемыми ван-дер-ваальсовыми силами, которые значительно слабее, чем силы связи в ионных или ковалентных решетках, и уменьшаются с увеличением расстояния между молекулами. Так, например, физические свойства n -гептана $CH_3(CH_2)_5CH_3$ сильно отличаются от триметилбутана $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$.

Эти два соединения имеют одинаковую молекулярную массу, но разное строение; молекула триметилбутана более компактна, чем

молекула н-гептана, поэтому связи у него более прочны. Н-гептан плавится при $t = -90,5^{\circ}\text{C}$, а триметилбутан при $t = -25^{\circ}\text{C}$. Во втором соединении молекулы упакованы более плотно и вандер-ваальсовы силы, связывающие молекулы, больше, чем и объясняется разница физических свойств того и другого соединений.

Молекулы, имеющие полярные группы, связаны большими межмолекулярными силами. Точки плавления и точки кипения таких веществ выше. Свойства соединений с молекулярной решеткой, состоящей из полярных молекул, значительно отличаются от соединений, в которых в углах решетки находятся неполярные молекулы, как по прочности, так и по растворимости в полярных растворителях. Точка плавления и точка кипения их выше. Вещества, решетки которых построены из полярных молекул, растворяются в полярных растворителях в тех случаях, когда полярная группа молекулы вещества соизмерима с ее неполярной частью. Так, например, уксусная кислота CH_3COOH растворяется в воде в любых отношениях, в то время как растворимость стеариновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ равна 0,03 г на 100 г воды при 25°C . Соединения с молекулярными решетками не взаимодействуют с полярными растворителями.

Органические соединения с молекулярными решетками растворяются в жидкостях, близких к ним по своей структуре. Молекулярные решетки имеют кристаллы инертных газов, водорода, кислорода; типичными представителями веществ с молекулярной решеткой являются многочисленные органические соединения.

Металлические решетки типичны для металлов. Они образованы одними лишь положительными ионами, между которыми движутся свободные электроны — э л е к т р о н н ы й г а з. Этот электронный газ состоит из внешних электронов, отщепившихся от атомов металлов. Существованием этого газа объясняется высокая электро- и теплопроводность металлов, металлический блеск, способность отражать радиоволны, серовато-серебристый (у большинства металлов) цвет, пластичность, ковкость и в то же время достаточная прочность.

Такое состояние энергетически неустойчиво. Поэтому атомы металлов склонны переходить в ионы (оксиды, соли) за счет отдачи электронов атомам неметаллов. При подведении энергии иэвие электроны могут покинуть металлическую решетку (фотоэлектрический эффект, термоэлектронная эмиссия). У разных металлов наблюдается разница между энергиями свободных электронов. Поэтому тесный контакт (спай) двух металлических проводов вследствие создающейся разности потенциалов приводит к переходу электронов от одного металла к другому. На этом свойстве основано устройство термопар — приборов для измерения температур.

Различные примеси и инородные включения в кристаллическую решетку металла затрудняют перемещение электронов, понижают электро- и теплопроводность, пластичность и повышают твердость.

Указанные выше четыре типа решеток, классифицированные с точки зрения структурных элементов и действующих между ними сил, не всегда одинаково резко выражены. Между ними возможны разные переходные ступени. Так, например, в солях кислот со сложным анионом (NaNO_3 , CaSO_4 , CaCO_3), как правило, имеется ионная связь между катионами металла и анионом кислоты, но связь между атомами внутри аниона (NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}) бывает преимущественно слабополярной. В силикатах не только атомы в анионах, но и анионы между собой связаны преимущественно ковалентными связями в большой комплексный анион. Между рядами этих анионов размещаются катионы, связывая их в один кристалл. Этим объясняются высокие температуры плавления силикатов и их нелетучесть. Это же приводит к свойственной некоторым силикатам способности легко обменивать ионы металлов на другие ионы. Наконец, этим объясняется сложная структура слюд, глин, цеолитов и других алюмосиликатов.

Глава II

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

§ Предмет химической термодинамики

Изучение закономерностей превращения энергии из одной формы в другую составляет предмет научной дисциплины, называемой термодинамикой. Термодинамика базируется на трех законах термодинамики.

Первый закон термодинамики известен как закон сохранения энергии. Закон сохранения энергии в самом общем виде был впервые сформулирован М. В. Ломоносовым (1748).

Дальнейшее развитие и современную формулировку закон сохранения энергии получил благодаря выдающимся работам Г. И. Гесса, Р. Майера, Д. П. Джоуля, Г. Гельмгольца.

Второй закон термодинамики, известный как закон возрастания энтропии, утверждает, что различные виды энергии могут полностью превращаться в теплоту, но невозможно полное превращение теплоты в работу.

Третий закон термодинамики известен как тепловая теорема Нернста о недостижимости абсолютного нуля температур.

Все три закона термодинамики иногда формулируют как постулаты о невозможности создания вечного двигателя первого, второго и третьего рода. Вечный двигатель первого рода — это двигатель, который совершает работу, не потребляя энергии, что противоречит первому закону термодинамики. Вечный двигатель второго рода — двигатель, который превращает всю теплоту в работу, т.е. наруша-

ется второй закон термодинамики. Вечный двигатель третьего рода — это двигатель, который работает при температуре холодильника, равной абсолютному нулю, т. е. нарушается третий закон термодинамики.

Следует особо подчеркнуть, что среди понятий термодинамики отсутствует понятие времени, т. е. *термодинамика изучает состояния, а не процессы*. По этой причине термодинамика ничего не говорит о том, с какой скоростью совершается переход системы из одного состояния в другое.

Термодинамика изучает не только соотношения между теплотой и механической работой, но и соотношения теплоты и других форм энергии (электрической, лучистой, химической). Применение термодинамики к химическим процессам составляет предмет *химической термодинамики*. Химическая термодинамика изучает соотношения между изменениями различных видов энергии химических процессов и другие связанные с этими изменениями вопросы; она исследует возможности, направление, предел самопроизвольного протекания химического процесса в данных условиях и условия равновесия химических реакций.

В термодинамике, как и в других научных дисциплинах, имеются свои понятия, термины и величины. Познакомимся с важнейшими из них.

Тело или группу тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособленных от окружающей среды, называют *системой*. Система, внутри которой нет поверхностей раздела и не различающаяся по свойствам во всех точках, называется *гомогенной*; система, внутри которой имеются поверхности раздела, называется *гетерогенной*.

Так, например, система, состоящая из жидкой воды и льда, состоит из двух фаз — лед и вода (твердая и жидкая фазы). Гомогенная система состоит из одной фазы, а гетерогенная не менее чем из двух фаз.

Термодинамические процессы, протекающие при постоянной температуре, называются *изотермическими*, при постоянном давлении — *изобарными*, при постоянном объеме — *изохорными*. Процессы, при которых рассматриваемая система не обменивается теплотой с окружающей средой, хотя может быть связана с ней работой, называются *адиабатными*. Кроме того, различают *обратимый* термодинамический процесс, который допускает возможность возвращения системы в первоначальное состояние без затраты энергии. Обратимыми в термодинамике являются процессы, протекающие бесконечно медленно. Процессы, не удовлетворяющие условиям обратимости, называются *необратимыми*. Понятие «обратимая химическая реакция» не совпадает с понятием «обратимый термодинамический процесс». При обратимой химической реакции, протекающей с конечной скоростью, система хотя и возвращается в исходное состояние, но в окружающей среде обычно остаются изменения,

Из разных форм энергии для характеристики процессов особенно важна внутренняя энергия U тела или системы тел.

Внутренняя энергия определяет общий запас энергии системы, включая энергию всех форм движения атомов (поступательное, колебательное, вращательное) электронов и ядер и другие виды энергии, за исключением кинетической и потенциальной энергии всего тела (системы). Она зависит как от вида и массы рассматриваемого вещества, так и от его агрегатного состояния.

Определить абсолютную величину внутренней энергии системы не представляется возможным. Для химической термодинамики важно знать изменение внутренней энергии системы при переходе последней из какого-нибудь состояния 1 в другое состояние 2, т. е.

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Другим важным видом энергии является энтальпия (энергосодержание) H . Она связана с внутренней энергией соотношением:

$$H = U + pV, \quad (1)$$

где p — давление; V — объем рассматриваемой системы.

Различие между H и U наблюдается главным образом для систем, содержащих вещества в газообразном состоянии. Для конденсированных (жидких и твердых) состояний они практически одинаковы.

Обычно определяют не абсолютную величину энтальпии, а изменение энтальпии ΔH системы:

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

Изменения внутренней энергии ΔU и энтальпии ΔH тела или системы при любом процессе не зависят от пути этого процесса, а зависят лишь от начального и конечного состояний. Термодинамические функции определяют состояние систем, поэтому они называются функциями состояния систем. Внутренняя энергия и энтальпия, таким образом, есть функция состояния. Величины ΔU и ΔH считаются положительными, когда в рассматриваемом процессе внутренняя энергия или энергосодержание системы возрастает. Величиной изменения внутренней энергии пользуются при рассмотрении изохорных процессов, а величиной изменения энтальпии — изобарных процессов.

Основными способами передачи энергии от одной части системы к другой являются теплота и работа. Количество теплоты q , выделяемой или поглощаемой системой, и работа A , совершаемая системой, зависят от начального и конечного состояний и не зависят от пути перехода от одного состояния к другому. Например, изотермическое расширение идеальных газов не сопровождается выделением или поглощением теплоты, если процесс протекает без совершения газом работы. Если процесс изотермического расширения газа сопровождается работой, то происходит поглощение теплоты.

Таким образом, *теплота и работа не являются функциями состояния.*

Процессы, сопровождающиеся выделением теплоты, называются *экзотермическими*, а процессы, сопровождающиеся поглощением теплоты, — *эндотермическими*.

В отличие от термодинамических систем в системе термохимической теплота, выделяемая в процессе химической реакции, положительная, а поглощаемая — отрицательная.

В термохимической системе знаков теплоту мы будем обозначать через Q в отличие от q в термодинамике. При этом $Q = -q$. Выделяющаяся или поглощаемая теплота химической реакции называется *тепловым эффектом*. Нередко тепловые эффекты процессов называются просто теплотой процесса (теплота растворения, теплота образования, теплота сгорания и т. п.).

Различают тепловой эффект процессов, совершающихся при постоянном объеме Q_V (изохорный тепловой эффект), и тепловой эффект процессов, происходящих при постоянном давлении Q_P (изобарный тепловой эффект).

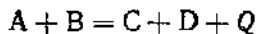
За исключением изохорного процесса (протекающего при неизменном объеме), во всех других процессах часть энергии расходуется на работу, связанную с расширением системы, т. е. на преодоление внешнего давления. Наоборот, если система сжимается, ее энергия увеличивается. Передача энергии от одной системы к другой происходит в форме работы. Если одновременно не происходит передачи теплоты, то внутренняя энергия системы, совершающей работу, уменьшается, а энергия систем, подвергающихся воздействию, возрастает на величину, соответствующую произведенной работе. Работа считается положительной, если она совершается расширяемой системой над другой.

Работа определяется двумя величинами: 1) фактором интенсивности и 2) фактором емкости (экстенсивности). При постоянном значении фактора интенсивности в данном процессе работа равна произведению фактора интенсивности на изменение фактора емкости. Так, работа расширения против внешнего давления равна произведению давления p на изменение объема ΔV . В этом примере фактором интенсивности является давление, а изменением фактора емкости — изменение объема.

§ 2. Изменение внутренней энергии и энтальпии

Рассмотрим более подробно процессы, сопровождающиеся изменением внутренней энергии и энтальпии.

Выделение теплоты при протекании химической реакции означает, что в реакции:



внутренняя энергия исходных веществ A и B больше энергии продуктов реакции.

Изменение энтальпии ΔH реакции находится как разность энтальпии продуктов реакции и исходных веществ.

$$\Delta H_{\text{реакции}} = H_{\text{продуктов}} - H_{\text{исходных веществ}}$$

Изменение энтальпии записывают справа в уравнении химической реакции. Если тепловой эффект реакции положителен, т. е. выделяется теплота, то изменение энтальпии имеет отрицательное значение, что указывает на уменьшение внутренней энергии веществ, получаемых в результате реакции по сравнению с исходными. Следовательно, изменение в процессе, происходящем при постоянном давлении, равно тепловому эффекту, но противоположно по знаку ($\Delta H = -Q_p$).

Как и в термохимии, в химической термодинамике различают энтальпию образования сложного вещества из простых веществ, энтальпию разложения веществ и перехода из одного агрегатного состояния в другое и т. д.

В справочной литературе даются значения энтальпии при стандартных условиях (ΔH_{298}^0): для массы 1 моль, давления 1 атм и температуры 25 °C (298 К). Ее также называют молярной энтальпией H_m (дж/моль).

Принято энтальпию образования простых веществ в их наиболее устойчивых состояниях при температуре 298 °К считать равной нулю.

§ 3. Максимальная работа расширения идеального газа

Из всех видов работ особое значение в термодинамике получила работа, совершаемая идеальным газом при расширении. Она может изменяться от нуля до некоторой конечной величины, в зависимости от условий и формы ведения процесса при изменении объема, например от V_1 до V_2 . При расширении газа в пустоту, т. е. когда газ не преодолевает никакого сопротивления, работа равна нулю. Чем большее сопротивление приходится преодолевать газу при расширении, тем большую работу он совершает. Наибольшую работу — максимальную работу $A_{\text{макс}}$ газ совершает тогда, когда во все время процесса внешнее давление лишь на ничтожно малую величину меньше собственного давления газа, т. е. когда процесс происходит обратимо.

Пусть обратимое расширение газа происходит в замкнутом цилиндре (рис. 14) с поршнем сечения S . Обозначим через p внешнее давление, которое преодолевает газ, и через Δh — смещение поршня. Будем считать, что поршень движется без трения. Сила, под действием которой смещается поршень, равна pS , а выполненная работа

$$A_{\text{макс}} = pS\Delta h,$$

Рис. 14. Схема для расчета максимальной работы химической реакции



или, так как $S\Delta h$ равна изменению объема ΔV ,

$$A_{\text{макс.}} = p\Delta V \quad (2)$$

Для процессов, протекающих с бесконечно малыми изменениями, уравнению (2) придают вид:

$$dA_{\text{макс.}} = p dV, \quad (3)$$

а для конечного изменения объема от V_1 до V_2

$$A_{\text{макс.}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (4)$$

Максимальную работу, которую может произвести газ при расширении от V_1 до V_2 при постоянном давлении p , т. е. при изобарном процессе, можно определить из уравнения (4). Это уравнение после интегрирования приводит к выражению:

$$A_{\text{макс.}} = p(V_2 - V_1) \quad (5)$$

Работу расширения 1 моль газа можно определить, пользуясь уравнением $pV = RT$. Заменяя pV_1 на RT_1 , а pV_2 на RT_2 , получим:

$$A_{\text{макс.}} = R(T_2 - T_1) \quad (6)$$

Максимальную работу при постоянной температуре, т. е. при изотермическом процессе, находят из уравнения (4), в которое подставляют $p = \frac{RT}{V}$. При этом получим выражение:

$$A_{\text{макс.}} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} d \ln V$$

В результате интегрирования получаем:

$$A_{\text{макс.}} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (7)$$

Зная, что при постоянной температуре давление обратно пропорционально объему $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1}$, получаем второе выражение:

$$A_{\text{макс.}} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (8)$$

Максимальная работа при постоянном объеме, т. е. при изохорном процессе, равна нулю ($A_{\text{макс.}} = 0$).

Когда расширение газа происходит при одновременном изменении температуры и давления, т. е. при адиабатном процессе, система не обменивается теплотой с окружающей средой. Работа расширения совершается газом за счет внутренней энергии. Газ при этом охлаждается. Внутренняя энергия идеального газа зави-

сит только от температуры. Следовательно, изменение внутренней энергии равно произведению теплоемкости газа на изменение температуры. Таким образом, работа, произведенная газом, связана с понижением температуры при адиабатном расширении газа соотношением:

$$A_{\text{макс.}} = C_V(T_2 - T_1), \quad (9)$$

где C_V — теплоемкость при постоянном объеме.

§ 4. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики представляет собой частное выражение более общего закона природы — закона сохранения энергии и формулируется следующим образом: *разные формы энергии переходят друг в друга в строго эквивалентных, всегда одинаковых соотношениях.*

Отсюда вытекает, что в любой изолированной системе общий запас энергии остается постоянным.

Закон сохранения энергии как объективный закон природы подтверждает положение о вечности и неуничтожаемости движения, поскольку энергия, по определению Ф. Энгельса, есть мера движения при его превращениях из одной формы в другую. Этим самым подтверждается также положение о вечности и неуничтожаемости материи, поскольку движение неотделимо от материи, являясь формой ее существования.

Согласно первому закону, если теплота превращается в работу или работа в теплоту, то количество механической работы эквивалентно количеству теплоты. Соотношение между теплотой q и работой A при изменении общей энергии системы ΔU устанавливается первым законом термодинамики.

Так как в изолированной системе внутренняя энергия является постоянной величиной, то в любом процессе изменение внутренней энергии ΔU какой-нибудь системы равно разности между количеством сообщенной системе теплоты и количеством работы, совершенной системой, т. е.

$$\Delta U = q - A \quad (10)$$

Для бесконечно малого изменения состояния изменения внутренней энергии, теплоты и работы будут бесконечно малыми, и в этом случае уравнение (10) принимает вид:

$$dU = dq - dA \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) являются математическим выражением первого закона термодинамики.

Изменение внутренней энергии системы может происходить в результате поглощения и выделения системой теплоты или выполнения работы.

Из уравнений (10) и (11) следует, что если работа совершается только против внешнего давления, то для изобарного процесса

$$A = p\Delta V, \text{ или } dA = p dV \quad (12)$$

В этом случае для изохорного процесса ($dV = 0$) получим:

$$q = \Delta U, \text{ или } dq = dU \quad (13)$$

Из уравнений (11) и (12) имеем:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V, \text{ или } dH = dU + p dV \quad (14)$$

§ 5. Теплоемкость

Теплоемкостью системы (вещества) называется отношение количества теплоты, получаемого системой при нагревании или отдаваемого при охлаждении, к соответствующему изменению температуры.

Теплоемкость, отнесенная к 1 г вещества, называется удельной, к массе атома — атомной и к массе моля — молярной теплоемкостью. Удельную теплоемкость принято обозначать символом c , а молярную — C (дж/моль · К).

В зависимости от условий проведения опыта различают изохорную C_v и изобарную C_p теплоемкость. Изохорная теплоемкость измеряется, когда нагревание системы (тела) проводится при постоянном объеме и вся теплота идет на увеличение внутренней энергии. При изобарном процессе, т. е. когда давление при нагревании остается неизменным, часть энергии расходуется на расширение объема. Следовательно, при этих условиях наряду с расходом теплоты на увеличение внутренней энергии часть ее расходуется на совершение работы против внешнего давления вследствие увеличения объема.

Различают так же истинную и среднюю теплоемкость. Истинная теплоемкость определяется при бесконечно малом приращении температуры:

$$C = \frac{dq}{dT} \quad (15)$$

Уравнение (11) можно представить в следующем виде:

$$dq = dU + dA$$

Разделив обе части уравнения на dT , получим:

$$\frac{dq}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{dA}{dT} \quad (16)$$

Левая часть этого уравнения представляет собой выражение истинной теплоемкости. Согласно уравнению (13) получаем для изохорных процессов:

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad (17)$$

Аналогично для изобарных процессов:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (18)$$

Последние два равенства справедливы для любых веществ и для любого агрегатного состояния.

Экспериментальные данные показали, что изменение истинной теплоемкости газов с изменением температуры может быть представлено в общем виде уравнением:

$$C = a + bT + cT^2 + \dots, \quad (19)$$

где a , b и c — коэффициенты, величина их определяется для каждого данного вещества опытным путем. В таблице 9 приведены значения этих коэффициентов для некоторых газов.

Средняя теплоемкость определяется отношением количества теплоты к разности температур T_2 и T_1 , т. е.

$$\bar{C} = \frac{q}{T_2 - T_1} \quad (20)$$

Чем меньше интервал $T_2 - T_1$, тем ближе средняя теплоемкость к истинной. Переход от истинной теплоемкости к средней следует представить выражением из уравнения (16):

$$dq = C dT$$

Таблица 9
Зависимость C_p некоторых газов от температуры

Газы	Значение C_p в Дж/(моль · К)
Одноатомные газы	20,79
H ₂	$29,08 - 0,84 \cdot 10^{-3} T + 2,01 \cdot 10^{-6} T^2$
HCl	$28,17 + 1,81 \cdot 10^{-3} T + 1,55 \cdot 10^{-6} T^2$
Cl ₂	$31,70 + 10,14 \cdot 10^{-3} T - 4,04 \cdot 10^{-6} T^2$
N ₂	$27,30 + 5,23 \cdot 10^{-3} T - 0,0042 \cdot 10^{-6} T^2$
H ₂ S	$26,71 + 23,87 \cdot 10^{-3} T + 5,06 \cdot 10^{-6} T^2$
O ₂	$25,73 + 12,98 \cdot 10^{-3} T - 0,44 \cdot 10^{-6} T^2$
CO	$26,53 + 7,68 \cdot 10^{-3} T - 1,17 \cdot 10^{-6} T^2$
CO ₂	$26,76 + 42,26 \cdot 10^{-3} T - 14,25 \cdot 10^{-6} T^2$
CH ₄	$14,32 + 74,67 \cdot 10^{-3} T - 17,43 \cdot 10^{-6} T^2$

Термодинамика показывает функциональную связь между величиной теплоемкости и термодинамическими функциями системы, но не дает числовых значений теплоемкостей. Их находят из экспериментальных данных или вычислений, основанных на квантовой теории. Приближенные данные о теплоемкостях, например, идеальных газов можно получить исходя из кинетической теории.

Выше мы пришли к выводу, что кинетическая энергия 1 моль газа равна $E = \frac{2}{3} RT$ (уравнение 13 главы I), следовательно, при

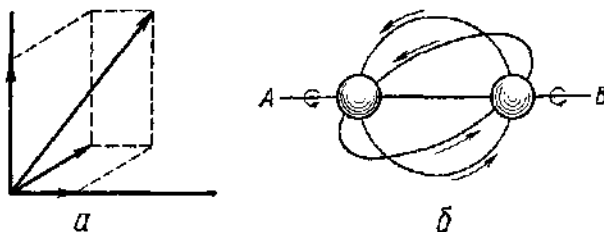


Рис. 15. Разложение скорости молекулы по осям координат (а) и схема вращения двухатомной молекулы (б).

нагревании 1 моль газа при постоянном объеме на 1°C его кинетическая энергия соответственно увеличивается с $\frac{3}{2}RT_1$ до $\frac{3}{2}RT_2$ ($T + 1$), т. е. на $\frac{3}{2}R$, или на 12,47 дж.

Таким образом, молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме есть мера увеличения энергии газа с ростом температуры. В тех случаях, когда энергия совпадает с энергией поступательного движения молекул газа, молярная теплоемкость его при постоянном объеме C_v должна равняться 12,5 дж/(моль · К) и не должна зависеть от температуры, что мы действительно видим у одноатомных (инертных газов) и паров металлов.

Поступательное движение одноатомной молекулы в пространстве может быть разложено на три независимые слагающие по трем взаимно перпендикулярным направлениям координат (рис. 15, а, б). В соответствии с этим говорят, что атом (или одноатомная молекула) обладает тремя степенями свободы. *Числом степеней свободы называется число независимых слагающих данного вида движения.* Зная, что поступательное движение обладает тремя степенями свободы, приходим к заключению, что энергия, отвечающая одной степени свободы, равна $\sim 4,2$ дж/(моль · К).

Двухатомные молекулы наряду с тремя степенями свободы поступательного движения обладают двумя степенями свободы вращательного движения; следовательно, всего степеней свободы пять, а молекулярная теплоемкость двухатомного газа при постоянном объеме равна $C_v \sim 21$ дж/(моль · К).

Для двухатомных и трехатомных молекул наряду с поступательными и вращательными движениями характерны колебательные движения сближения и удаления атомов в молекуле, следовательно, возникают еще две степени свободы — колебательные.

С повышением температуры число молекул, обладающих степенями свободы колебательного движения, изменяется. Таким образом, если для одноатомных газов теплоемкость не зависит от температуры, то для многоатомных она увеличивается с повышением температуры.

При нагревании газа при постоянном объеме никакой внешней работы не совершается, и вся теплота, поглощенная газом, идет на повышение его температуры.

В том случае, когда газ нагревается при постоянном давлении, т. е. расширяется, часть поглощаемой им теплоты идет на совершение внешней работы расширения, и поэтому теплоемкость газа при постоянном давлении должна быть больше теплоемкости при постоянном объеме.

Если величину работы, затраченной на расширение газа, обозначим через A , то теплоемкость при постоянном давлении C_p будет равна:

$$C_p = C_v + A$$

Но работа расширения 1 моль газа при нагревании на 1°C (см. гл. I, § 2) равна газовой постоянной, т. е.

$$A = R$$

Поэтому

$$C_p - C_v = R, \quad (21)$$

или

$$C_p - C_v = R \cong 8,3 \text{ дж/(моль} \cdot \text{K)} \quad (21a)$$

Следовательно, для идеального газа разность между молекулярными теплоемкостями при постоянном давлении и при постоянном объеме равна газовой постоянной.

Опытные данные, приведенные в таблице 10, в общем согласуются с этими данными.

Таблица 10

Теплоемкость C_p и C_v в дж/(моль \cdot K) некоторых газов при 15°C

Газ	C_p	C_v	$C_p - C_v$
He	20,88	12,55	8,33
Ar	20,92	12,59	8,33
H ₂	28,53	20,21	8,33
CO	29,00	20,63	8,37
N ₂	29,00	20,67	8,33
O ₂	29,08	20,75	8,33
Cl ₂	34,06	25,10	8,96
CO ₂	36,61	28,07	8,41
C ₂ H ₆	106,27	96,65	9,63

Сделанные выводы о теплоемкостях газов неприменимы к жидкому состоянию. Соотношения между теплоемкостями жидкости при постоянном давлении C_p и постоянном объеме C_v , а также зависимость теплоемкости от температуры значительно сложнее.

Если для газов $C_p - C_v = R \approx 8,3 \text{ дж/моль} \cdot \text{К}$, то для жидкостей эта величина $C_p - C_v < 8,3 \text{ дж/(моль} \cdot \text{К)}$. С повышением температуры отношение $\frac{C_v}{C_p}$ растет.

Теплоемкость жидкостей зависит от температуры. Так, например, удельная теплоемкость воды изменяется с температурой следующим образом в $\text{дж/(г} \cdot \text{К)}$:

$t, ^\circ\text{C}$	0	15	20	30	50	100
C_p	4,223	4,184	4,178	4,173	4,175	4,208

Теплоемкость ртути C_p с ростом температуры уменьшается. Теплоемкость органических жидкостей изменяется с температурой линейно:

$$C_p = a + bt, \quad (22)$$

где a и b — константы.

Вода обладает по сравнению с другими жидкостями и твердыми телами довольно значительной удельной теплоемкостью. Только теплоемкость жидких гелия и водорода больше теплоемкости воды. Так, удельная теплоемкость воды в калориях равна 1, этилового спирта — 0,5, железа — 0,1, стекла — 0,2, гелия — 1,25 и водорода — 3,4.

Благодаря тому что вода обладает большой теплоемкостью, температура воды морей и океанов равномерна, перепад температур зимой и летом невелик, возникают теплые морские течения.

Большая теплоемкость воды имеет громадное значение в биологии, а именно: создаются благоприятные условия протекания биологических процессов в живых организмах в узких пределах температур $36\text{—}40^\circ\text{C}$, облегчается выравнивание температур между соседними тканями и клетками.

Теплоемкость твердых веществ. Частицы в кристаллической решетке не находятся в покое, а колеблются вокруг определенных точек. В главе о газах было указано, что средняя кинетическая энергия 1 моль газа при температуре T равна $\frac{3}{2} RT$. Можно допустить, что средняя кинетическая энергия атомов в твердом одноатомном простом веществе будет одинаковой с величиной кинетической энергии газовых молекул. Кроме того, колеблющиеся атомы, испытывающие притяжение соседних атомов, должны обладать потенциальной энергией; по законам механики эта средняя потенциальная энергия должна быть равна средней кинетической энергии. Суммарная энергия 1 моль твердого вещества должна поэтому равняться $3RT$ при T° и $3(RT + 1)$ при $(T + 1)^\circ$. Это значит, что теплота, необходимая для повышения температуры 1 моль твердого вещества (элементарного) на 1°C , составит 25 дж. Эта величина получается путем умножения удельной теплоемкости на атомную массу элемента и называется атомной теплоемкостью. Экспериментальным путем П. Дюлонг и А. Пти (1818) нашли, что атомная теплоемкость для различных простых веществ в кристал-

лическом состоянии одинакова и равна приблизительно 26,4 дж.

Следует, однако, заметить, что у легких элементов, в особенности у неметаллов, атомная теплоемкость значительно меньше 26,4 дж. Так, атомная теплоемкость бора равна 13,9 дж, бериллия — 15,98 дж, кремния — 19,96 дж, алмаза — 5,69 дж.

Согласно закону Коппа — Неймана (1831) молярная теплоемкость сложных веществ в кристаллическом состоянии равна сумме атомных теплоемкостей входящих в них элементов.

Для теплоемкости твердых веществ установлено, что:

1) различие между C_p и C_v тем меньше, чем ниже температура, и при очень низких температурах сходится почти на нет;

2) в области низких температур теплоемкость твердого тела падает, стремясь к нулю при температуре абсолютного нуля. При нагревании тела C_p неограниченно растет, а C_v стремится к пределу $3R$ для твердых простых веществ и $3Rn$ для твердых соединений, молекулы которых состоят из n атомов.

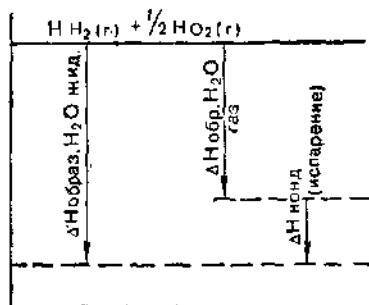
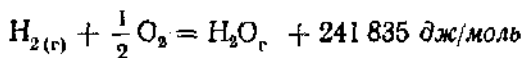
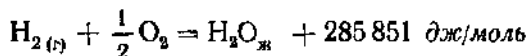


Рис. 16. Изменение энтальпии в зависимости от агрегатного состояния конечных продуктов.

§ 6. Закон Гесса постоянства сумм теплоты

Химические реакции сопровождаются поглощением или выделением теплоты. Выделяющаяся или поглощаемая теплота называется тепловым эффектом.

Следует отметить, что величина теплового эффекта зависит от агрегатного состояния исходных и конечных продуктов. Так, например, продукты сгорания водорода могут быть газообразными или жидкими. В соответствии с этим тепловые эффекты реакции будут различны:



Для того чтобы жидкость (в данном случае воду) перевести в газообразное состояние, необходимо затратить 44 016 дж/моль (рис. 16). Тепловой эффект химической реакции относят к 1 моль реагирующего вещества при температуре 25° С (298 К) и обычно выражают в джоулях или килоджоулях. Это дает возможность тепловой эффект

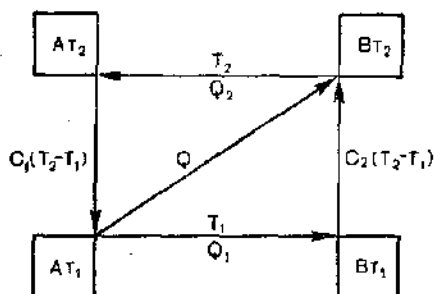
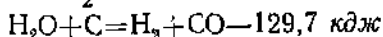
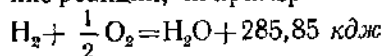


Рис. 17. Зависимость тепловых эффектов от температуры

с соответствующим знаком вводить в химическое уравнение реакции, например:

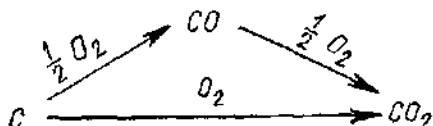


Первое из этих уравнений показывает, что при сгорании 1 моль водорода выделяется 285,9 кдж теплоты, а второе указывает на то, что взаимодействие 1 моль воды с 1 моль углерода затрачивается 129,7 кдж теплоты.

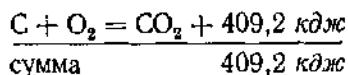
Раздел физической химии, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций, называется **термохимией**. Термохимия охватывает также тепловые эффекты растворения, аллотропных и агрегатных превращений и т. п.

В 1840 г. Г. И. Гесс опытным путем установил один из основных законов термохимии: *тепловой эффект ряда последовательных реакций равен тепловому эффекту любого другого ряда реакций при условии, что исходные и конечные продукты в обоих случаях одни и те же и находятся в одинаковых состояниях (например, жидких) и одинаковых условиях (температуре, давлении и т. д.)*. Так, например, углерод можно перевести в оксид углерода (IV) или непосредственно, или сначала сжигая его до оксида углерода (II), а затем сжигая последний в оксид углерода (IV).

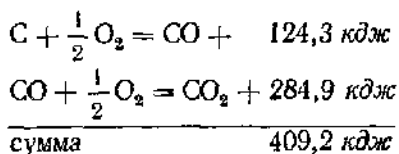
Эти два пути можно изобразить следующей схемой:



В обоих случаях начальные состояния системы C и O₂ и конечное состояние CO₂ одинаковы. Суммарные тепловые эффекты равны для первого пути реакции



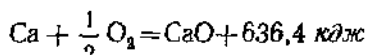
для второго пути реакции



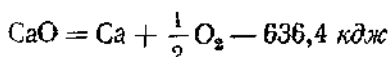
Как видно отсюда, суммарный тепловой эффект первого процесса равен тепловому эффекту второго процесса.

Закон Гесса имеет большое практическое применение. Этот закон дает возможность вычислить тепловые эффекты химических реакций, не проводя их.

Следствия из закона Гесса. Первое следствие. Тепловой эффект разложения какого-нибудь химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования (закон Лавуазье — Лапласа, 1780—1784). Например, теплота образования оксида кальция из металлического кальция и газообразного кислорода равна:



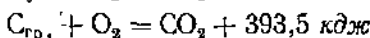
Для разложения 1 моль оксида кальция на кальций и кислород необходимо затратить 636,4 кдж:



Таким образом, мы видим, что алгебраическая сумма тепловых эффектов образования и разложения оксида кальция равна нулю. Если тепловой эффект реакции соединения обозначим через Q_1 , а тепловой эффект реакции разложения через Q_2 , то

$$Q_1 + Q_2 = 0$$

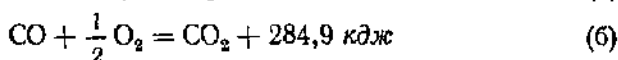
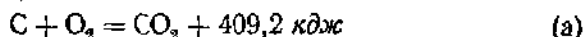
Второе следствие. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое. Например, уголь большой чистоты, а также графит и алмаз при сгорании до оксида углерода (IV) дают следующие тепловые эффекты (на 1 моль углерода):



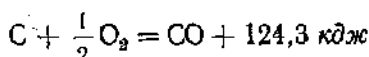
Не имея возможности экспериментально определить тепловые эффекты перехода из одного аллотропного видоизменения в другое, можно, пользуясь следствием из закона Гесса, рассчитать их величину. Так, при переходе от угля к графиту выделяются: $409,2 - 393,5 = 15,7 \text{ кдж}$ на 1 моль; при переходе от алмаза к графиту: $395,4 - 393,5 = 1,9 \text{ кдж}$, а при переходе от графита к алмазу поглощается: $395,4 - 393,5 = -1,9 \text{ кдж}$.

Третье следствие. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разница между их тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода от одного конечного состояния в другое. Так, например, сжигая углерод и оксид углерода (II) до оксида

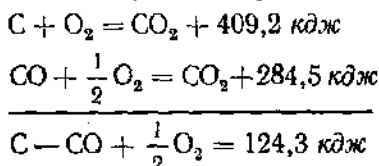
углерода (IV), мы опытным путем можем определить их тепловые эффекты:



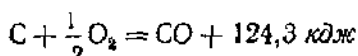
Тепловой же эффект реакции $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + Q$ экспериментально очень трудно определить потому, что нельзя сжечь уголь в оксид углерода (II) без того, чтобы не образовался частично оксид углерода (IV); однако мы можем на основании следствия из закона Гесса определить тепловой эффект его образования. Для этого, вычитая уравнение (б) из уравнения (а), получаем:



Закон Гесса дает возможность определить тепловые эффекты таких реакций, которые или нереализуемы, или не могут быть проведены до конца. Этот закон позволяет с термохимическими уравнениями производить те же алгебраические действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями. Так, только что рассмотренный пример можно записать следующим образом:



Переставляя члены уравнения так, чтобы исходные вещества были слева, а продукт реакции справа, получаем:



Закон Гесса представляет частный случай закона сохранения энергии, а именно: энергия системы является функцией состояния системы. Теплота, выделенная или поглощенная при химических превращениях, служит непосредственной мерой изменения внутренней энергии при постоянном объеме и мерой изменения энергосодержания (энтальпии), если реакция проводится при постоянном давлении.

§ 7. Зависимость тепловых эффектов от температуры

Тепловые эффекты изменяются с температурой, при которой происходит превращение. Зависимость тепловых эффектов от температуры может быть выведена исходя из закона сохранения энергии.

Рассмотрим реакцию $A \rightarrow B$, переход из одной формы в другую. Проведем ее в прямом направлении при температуре T_1 ; пусть при этом выделится теплота Q_1 . Продукт реакции В нагревается от T_1 до T_2 , при этом поглощается теплота $C_2 (T_2 - T_1)$, где C_2 — теплоемкость продукта реакции В. Направим теперь реакцию в обратную сторону при температуре T_2 ($B \rightarrow A$), в этом случае теплота поглощается в количестве Q_2 . Охладим образовавшееся вещество А до температуры от T_2 до T_1 , при этом выделится теплота $C_1 (T_2 - T_1)$, где C_1 — теплоемкость исходного вещества А (рис. 17). Согласно закону сохранения энергии все количество теплоты, поглощенное (отрицательное) и выделенное (положительное) при этом процессе, в сумме равно нулю, т. е. запас энергии системы в конце кругового процесса должен быть равен запасу энергии до начала процесса:

$$Q_1 - C_2 (T_2 - T_1) - Q_2 + C_1 (T_2 - T_1) = 0,$$

или, преобразуя, получим:

$$(C_1 - C_2) (T_2 - T_1) = Q_2 - Q_1,$$

откуда

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} = C_1 - C_2 = \Delta C, \quad (23)$$

т. е. увеличение теплового эффекта при повышении температуры на 1°C равняется разности между теплоемкостью тел реагирующих (C_1) и теплоемкостью продуктов реакции (C_2) (закон Кирхгофа).

В более точной записи закон Кирхгофа выражен уравнением: для изохорного процесса

$$\Delta C_V = \frac{d(\Delta U)}{dT} \quad (23 \text{ а})$$

и для изобарного процесса

$$\Delta C_p = \frac{d(\Delta H)}{dT} \quad (23 \text{ б})$$

Из закона Кирхгофа следует, что тепловой эффект не зависит от температуры, когда $C_1 = C_2$, т. е. теплоемкости исходных и конечных веществ одинаковы. Это наблюдается, когда исходное и конечное вещества находятся в кристаллическом состоянии, потому что теплоемкость твердого соединения почти равна сумме теплоемкостей его составных частей. Поэтому тепловые эффекты таких реакций очень мало зависят от температуры. При расчетах необходимо помнить, что теплоемкость реагирующего вещества сама зависит от температуры.

§ 8. Тепловой эффект при постоянном давлении и постоянном объеме

Прямые калориметрические измерения обычно ведутся в условиях постоянного объема и дают Q_v . В технике и в большинстве химических расчетов имеют дело с реакциями при постоянном давлении и вводят поэтому в расчет величину Q_p . Разность между ними соответствует работе расширения при $p = \text{const}$, что можно вывести следующим образом. Если при реакции происходит увеличение объема, равное ΔV , а внешнее давление равно p , то происходящая при этом работа равна $p\Delta V$. Если при реакции выделился 1 моль газа (например, при действии серной кислоты на цинк), то выделяющийся газ производит внешнюю работу ($p\Delta V$), эквивалентную 8,314 дж

$$\left. \begin{aligned} Q_p &= Q_v - p\Delta V \\ Q_p &= Q_v - RT \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Если изменение объема при реакции невелико (твердые и жидкие вещества), то работа расширения $p\Delta V$ мала и можно считать $Q_p = Q_v$. Например, для $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_{\text{ж.}} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}}$ первоначальные объемы (1 моль соли + 5 моль воды) равны $44 + 5 \cdot 18 = 134 \text{ (см}^3\text{)}$, а конечный — 111 см^3 . Отсюда $\Delta V = 0,023 \text{ л}$ и $p\Delta V = 0,023 \text{ л} \cdot \text{атм} = 2,34 \text{ дж}$ (0,0003% от всей теплоты гидратации).

Для реакций с участием газов эта поправка, наоборот, становится значительной и ею нельзя пренебрегать. Теплота, выделяющаяся при реакции между газообразными веществами, увеличивает эту поправку на разность числа газообразных молей ($n_2 - n_1$) до и после реакции:

$$Q_p = Q_v - RT(n_2 - n_1) \quad (25)$$

В термодинамике уравнению (24) соответствует уравнение (14):

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V, \text{ где } \Delta H = Q_p, \text{ а } \Delta U = -Q_v$$

§ 9. Теплота образования

Теплотой образования называется тепловой эффект реакции образования химического соединения из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Теплоты образования принято относить к массе моля образующегося соединения при температуре 25°C (298 К) и давлении 1 атм. Теплоты образования, полученные при таких условиях, называются стандартными.

Из закона Гесса вытекает, что тепловой эффект реакции равен разности между теплотами образования из простых веществ продуктов реакции и такими же теплотами образования исходных веществ.

Рассмотрим это на примере реакции вида:



где a, b, c, d — коэффициенты перед формулами веществ A, B, C и D .

Обозначим: $\Delta H^\circ_{\text{обр. } A}$, $\Delta H^\circ_{\text{обр. } B}$, $\Delta H^\circ_{\text{обр. } C}$ и $\Delta H^\circ_{\text{обр. } D}$. Тогда тепловой эффект реакции будет равен:

$$\Delta H^\circ_x = (c\Delta H^\circ_{\text{обр. } C} + d\Delta H^\circ_{\text{обр. } D}) - (a\Delta H^\circ_{\text{обр. } A} + b\Delta H^\circ_{\text{обр. } B}),$$

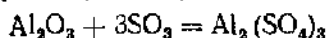
или в общей форме:

$$\Delta H^\circ_x = \Sigma (n_1 \Delta H^\circ_{\text{обр. прод.}}) - \Sigma (n_2 \Delta H^\circ_{\text{обр. исх. веществ}}), \quad (26)$$

где Σ — сумма.

Данное уравнение дает возможность рассчитать тепловой эффект реакции, когда известны стандартные теплоты образования продуктов реакции и исходных веществ, а также найти любую из этих величин, если известны остальные.

Найдем, например, энтальпию образования сульфата алюминия из кристаллического оксида алюминия Al_2O_3 (α -корунд) и газообразного оксида серы (VI) — SO_3



Зная (по справочным данным, см. приложение 1), что $\Delta H_{\text{обр. } \text{Al}_2\text{O}_3} = -1676 \text{ кдж}$, а $\Delta H_{\text{обр. } \text{SO}_3 (\text{г.})} = -395,8 \text{ кдж}$ и $\Delta H_{\text{обр. } \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = -3443 \text{ кдж/моль}$, пользуясь уравнением, определяем ΔH реакции:

$$\Delta H = -3443 - (-1776 + (-1651)) = -579,5 \text{ кдж/моль}$$

Следовательно, если известны теплоты или энтальпии образования всех веществ, участвующих в реакции, можно рассчитать энтальпию самой реакции.

Пользуясь справочными данными о теплотах образования веществ, можно сравнительно легко рассчитать тепловые эффекты почти любых реакций.

Сравнивая теплоты образования многих соединений, наблюдают следующие закономерности:

1. Теплота образования соединения из элементов одного и того же ряда периодической системы растет по мере увеличения промежутков между порядковыми номерами элементов.

Например: $\text{NaCl}_{(\text{к.})} = 411,3 \text{ кдж}$; $1/2 \text{ MgCl}_{2(\text{к.})} = 320,5 \text{ кдж}$; $1/3 \text{ AlCl}_{3(\text{к.})} = 232,6 \text{ кдж}$.

При этом наблюдается, что теплота образования аналогичных соединений элементов примерно равна среднему арифметическому из теплот образования соединений обоих элементов, между которыми расположен данный элемент. Так, например, теплота образо-

вания $\text{MgCl}_{2(\text{к.})}$ равна среднему арифметическому из теплот образования: $\text{NaCl}_{(\text{к.})}$ и $\text{AlCl}_{3(\text{к.})}$, т. е.

$$\frac{411,3 + 232,6}{2} = 321,95 \text{ (кдж)}$$

Эта закономерность установлена в 1928 г. А. М. Беркенгеймом.

2. Теплота образования соединений одного и того же металла с неметаллами одной и той же группы периодической системы падает с ростом атомной массы неметалла. Например:

$$\begin{aligned} \text{KF}_{(\text{к.})} &= 562,7 \text{ кдж}, \text{KCl}_{(\text{к.})} = 436,0 \text{ кдж} \\ \text{KB}_{\text{r}(\text{к.})} &= 392,0 \text{ кдж}, \text{KI}_{(\text{к.})} = 327,6 \text{ кдж} \end{aligned}$$

3. Элементы, объединяемые общностью химических свойств, соединяясь с другими элементами, дают малоразличающиеся тепловые эффекты. Например:

$$\text{FeO} = 251 \text{ кдж}, \text{FeS} = 75,3 \text{ кдж}, \text{FeCl}_2 = 344 \text{ кдж}$$

$$\text{NiO} = 243 \text{ кдж}, \text{NiS} = 72,4 \text{ кдж}, \text{NiCl}_2 = 310 \text{ кдж}$$

$$\text{CoO} = 241 \text{ кдж}, \text{CoS} = 82,4 \text{ кдж}, \text{CoCl}_2 = 318 \text{ кдж}$$

4. Кристаллическому состоянию вещества соответствует большая теплота образования, нежели аморфному состоянию.

§ 10. Теплота растворения

В зависимости от природы растворителя и растворяемого вещества процесс растворения может сопровождаться выделением или поглощением теплоты. Теплоту растворения относят к 1 моль растворяемого вещества. Теплота растворения зависит от относительных количеств растворителя и растворенного вещества. Если растворитель уже содержит какое-нибудь количество растворенного в нем вещества, то теплота растворения обычно бывает большей для растворов меньшей концентрации. При очень больших количествах растворителя теплота растворения для данного вещества будет постоянной и определенной. Это видно, например, из данных таблицы 11 для растворов хлорида натрия.

Таблица 11

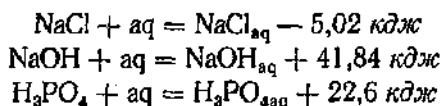
Зависимость теплоты растворения 1 моля хлорида натрия от количества растворителя (воды)

Число молей H_2O на 1 моль	Теплота растворения в кдж	Разность теплот растворения в кдж на 1 моль воды
9	1,72	—
14	2,34	0,7
33	3,51	0,0616
100	4,23	0,0094
324	4,31	0,0036

Это постоянство теплоты растворения обычно наблюдается, когда на 1 *моль* растворенного вещества приходится 300 *моль* и более растворителя.

Теплотой растворения называют количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении 1 *моль* вещества в очень большом количестве растворителя, т. е. растворителя берут столько, чтобы при дальнейшем разбавлении раствора уже не наблюдалось добавочного теплового эффекта.

Когда растворителем является вода, это количество обозначают значком *aq* (от латинского *aqua* — вода). Например:



Твердое вещество, растворяясь, переходит в жидкое состояние при затрате энергии (теплота плавления Q_1). Кроме того, растворенное вещество вступает в химическое взаимодействие с растворителем, образуя гидраты, причем выделяется теплота (теплота гидратации или вообще сольватации Q_2). Поэтому теплоту растворения Q можно рассматривать как алгебраическую сумму двух этих слагаемых:

$$Q = Q_1 + Q_2$$

Знак теплового эффекта растворения Q зависит от того, какое из слагаемых численно больше. У вещества с прочной кристаллической решеткой слагаемое Q_1 численно больше Q_2 ($|Q_1| > Q_2$). Растворение таких веществ сопровождается поглощением теплоты. Наоборот, у веществ, сильно гидратированных и с непрочной решеткой, $|Q_1| < Q_2$ и тепловой эффект растворения Q в этом случае положителен.

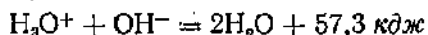
Растворение газов в большинстве систем протекает с положительным тепловым эффектом, особенно если газ реагирует с растворителем (SO_2 , HCl , NH_3 в воде).

Явление сольватации впервые изучено Д. И. Менделеевым. И. А. Каблуков обратил внимание на то, что с растворителем взаимодействуют не только молекулы, но и ионы.

§ 11. Теплота нейтрализации

Реакции нейтрализации всегда сопровождаются положительным тепловым эффектом. При этом нейтрализация сильной кислоты сильным основанием в водном растворе дает один и тот же тепловой эффект: около 57,3 *кдж* на 1 *г-экв* кислоты или основания (закон постоянства теплот нейтрализации). Этот закон находит объяснение в теории электролитической диссоциации.

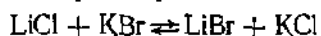
Так, например, реакцию нейтрализации гидроксида натрия соляной кислотой можно представить в виде реакции между ионами гидроксония и гидроксила:



Теплотой нейтрализации называют количество теплоты, выделяющееся при взаимодействии грамм-эквивалента кислоты с грамм-эквивалентом щелочи.

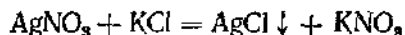
Постоянство теплоты нейтрализации не наблюдается, когда в реакции нейтрализации участвуют слабые кислоты и слабые основания. Это объясняется тем, что при применении слабых электролитов на тепловой эффект нейтрализации накладывается теплота диссоциации, которая представляет собой эндотермический процесс.

При смешивании разбавленных растворов солей, представляющих собой сильные электролиты, теплового эффекта не наблюдается (закон термонеutrальности, открытый Г. И. Гессом, 1841). Например, при реакции в растворах солей



не наблюдается ни выделения, ни поглощения теплоты. Это объясняется тем, что никаких существенных изменений с ионами Li^+ , Cl^- , Br^- в этом случае не происходит.

Однако закон термонеutrальности не соблюдается, когда при взаимодействии растворов электролитов выпадает осадок. Например, при образовании нерастворимого осадка хлорида серебра



наблюдается тепловой эффект реакции (теплота осаждения).

§ 12. Теплота сгорания

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции окисления данного соединения кислородом с образованием высших оксидов соответствующих элементов. В случае сгорания органических соединений рассчитывают тепловой эффект реакции полного сгорания данного соединения до оксида углерода (IV) и водяных паров (или жидкой воды) и других соответствующих продуктов.

Знание теплот сгорания, так называемой **теплотворности** топлива, имеет большое практическое значение. Теплоты сгорания определяют при помощи особого прибора — калориметрической бомбы (рис. 18). Калориметрическая бомба изготовляется из толстостенного стального сосуда, чтобы выдерживать значительные давления, возникающие при сгорании. Внутренние стенки сосуда покрываются антикоррозийной эмалью или платиной. В чашечку 3 (рис. 18) помещается точно взвешенное количество исследуемого вещества. Над чашечкой подвешивается спираль из тонкой стальной проволоки, которая предварительно взвешивается. Сосуд 1, заполненный чистым кислородом под давлением, прочно закрывается крышкой 2. Через стальную спираль посредством спе-

циального устройства пропускается электрический ток, спираль накаливается и сгорает. Горячая окалина металла падает на исследуемое вещество, которое мгновенно сгорает.

По известным значениям теплот сгорания всех веществ, участвующих в реакции, рассчитывают и тепловой эффект самой реакции, как это делали при расчетах теплоты образования [ур. (26)]:

$$\Delta H_x^0 = \sum (n \Delta H_{\text{сгор.}}^0)_{\text{нач.}} - \sum (n \Delta H_{\text{сгор.}}^0)_{\text{конеч.}} \quad (26a)$$

Теплоты сгорания органических соединений обнаруживают ряд закономерностей. Наиболее важная из них состоит в том, что во всех гомологических рядах теплота сгорания увеличивается с каждой CH_2 -группой приблизительно на одну и ту же величину $\sim 650 \text{ кДж}$ независимо от ряда.

Органические соединения большей частью нельзя непосредственно получить из простых веществ и тем более нельзя измерить теплоту образования. Однако для них легко определить по теплоте сгорания теплоту образования из простых веществ, пользуясь следствием закона Гесса. Теплота образования органического соединения равна разности между теплотой сгорания элементов, входящих в его состав, и теплотой сгорания данного соединения.

Так, например, теплоту образования ацетилена по известным теплотам сгорания углерода, водорода и ацетилена можно рассчитать следующим способом:

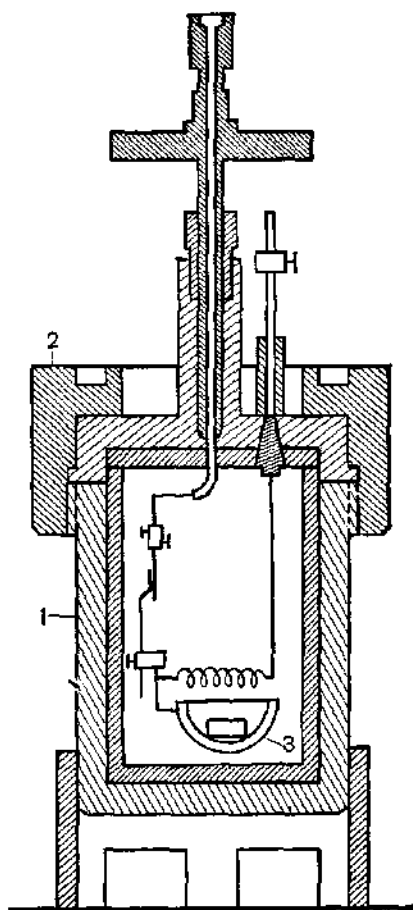
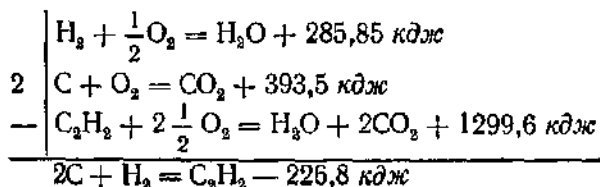


Рис. 18. Калориметрическая бомба

При расчетах следует иметь в виду, что алгебраическая сумма термохимических уравнений реакций сгорания должна быть равна уравнению образования ацетилена из простых веществ.

Теплота, выделяющаяся при проведении экзотермических реакций, обычно используется на химических предприятиях. Так, теплота, выделяющаяся при окислении оксида серы (IV), — в теплообменнике для подогрева исходных веществ до температуры реакции (400—450° С); теплота, выделяемая при синтезе аммиака, — в теплообменнике для подогрева смеси азота и водорода, поступающих в колонны синтеза; теплота, выделяемая при окислении аммиака, — для производства водяного пара в паровых котлах-утилизаторах; теплота, выделяемая при реакции алюминотермии, помимо сварки, используется для переплавки стальных стружек (отходов металлообрабатывающей промышленности) и т. д.

§ 13. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики не показывает, в каком направлении и до какого предела будет протекать тот или иной процесс, связанный с превращением энергии. Второй же закон устанавливает, какой процесс может протекать и в каком направлении в данной системе при рассматриваемых условиях (температуры, давления и концентрации) без сообщения энергии извне (т. е. самопроизвольно), каков предел его протекания и какое количество работы может быть получено при этом.

Второй закон позволяет определить далее, какими должны быть условия, чтобы интересующий нас процесс мог протекать в заданном направлении. Это имеет большое значение как для исследования теоретических проблем, так и для решения различных практических задач. Следовательно, второй закон определяет направленность превращения энергии. Так, опыт показывает, что теплота самопроизвольно переходит от более нагретого тела к менее нагретому, электричество передается от тела с более высоким потенциалом к телу с более низким потенциалом, диффузия идет от большей концентрации к меньшей и т. д. Отсюда следует сделать общий вывод: *в замкнутой системе работоспособность системы самопроизвольно стремится к минимуму.*

Второй закон, так же как и первый, подтверждается всем накопленным опытом и имеет несколько формулировок. Первая из них (высказанная в несколько иной форме М. В. Ломоносовым еще в 1747 г., а затем Р. Клаузиусом в 1850 г.): *теплота не может переходить сама собой от более холодного тела к более тепловому.* Отсюда следует, что в замкнутой системе переход теплоты в работу будет совершаться только при наличии разности температур, т. е. при наличии нагревателя и холодильника, обуславливающих процесс перехода теплоты от тела более нагретого к более холодному. Следовательно, при постоянной температуре теплота не может самопроизвольно превращаться в работу. Было установлено, что даже

в самой идеальной машине в работу превращается только часть той теплоты, которая отдается от нагревателя к холодильнику. Количество теплоты, превращающейся в работу, зависит от разности температур нагревателя и холодильника, причем максимальная работа будет тем больше, чем больше разность температур (перепад $T_1 - T_2$ в величинах абсолютной температуры):

$$A = q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (27)$$

где A — количество произведенной работы; q_1 — количество теплоты, полученной рабочим телом от теплоотдатчика; T_1 — температура теплоотдатчика (более нагретого тела); T_2 — температура теплоприемника (холодильника).

Отношение количества произведенной работы A к количеству теплоты q_1 , полученной рабочим телом от нагревателя

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (28)$$

называется коэффициентом полезного действия (сокращенно к. п. д.). Не вся теплота q_1 , получаемая рабочим телом, превращается в работу, а лишь некоторая часть ее $A = q_1 - q_2$. Другая же часть теплоты переходит к теплоприемнику. Поэтому коэффициент полезного действия машины в этом случае равен:

$$\eta = \frac{A}{q_1} = \frac{q_1 - q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (29)$$

Можно также установить следующие положения, касающиеся коэффициента полезного действия: *наибольший коэффициент полезного действия тепловой машины не зависит от природы тел, участвующих в работе машины, а только от разности температур теплоотдатчика (нагревателя) и теплоприемника (холодильника).*

Второй закон термодинамики в отличие от первого закона имеет более ограниченную область применения. Первый закон термодинамики справедлив и для систем, состоящих из большого числа частиц, и для отдельных частиц. Второй же закон относится исключительно к системам из большого числа частиц, т. е. таким, поведение которых может быть охарактеризовано статистическими величинами, например температурой и давлением. Действительно, температура определяется средней кинетической энергией поступательного движения частиц, давление газа выражает суммарный эффект ударов молекул о стенку сосуда.

§ 14. Энтропия

Любая форма энергии (механическая, электрическая, химическая) может полностью перейти в теплоту. Из второго закона термодинамики следует, что вся теплота в циклическом процессе не

может полностью переходить в работу или иную форму энергии. В соответствии с уравнением (29) только часть энергии системы способна к превращениям и производству полезной работы, в то время как другая часть является как бы связанной (обесцененной или рассеянной).

Связанная энергия представляет ту долю теплоты, которая не способна в данных условиях превращаться в другие формы энергии, причем она тем больше, чем меньше разность температур в системе. Эта часть теплоты как бы обесценена. Мера такого «обесценения» называют энтропией и обозначают буквой S . Энтропия — это мера необратимости процесса в изолированных системах, мера перехода энергии в такую форму, из которой она не может перейти самопроизвольно в другие формы. Отсюда связанная энергия и энтропия S отражают одно и то же явление.

Связанная энергия q равна произведению энтропии на абсолютную температуру TS :

$$q = TS, \text{ или } S = \frac{q}{T} \quad (30)$$

Понятие об энтропии как термодинамической функции состояния было выведено на основе второго закона термодинамики Р. Клаузиусом в середине XIX в.

На практике обычно рассчитывают не энтропию, а разность энтропии при различных состояниях системы. Изменение энтропии выражается в $\text{дж/моль} \cdot \text{К}$. Так, например, при плавлении льда при 0°C теплота поглощается в количестве 6010 дж/моль (мольная теплота плавления). Следовательно, изменение энтропии в этом процессе

$$\Delta S = \frac{6010}{273} = 22,013 \text{ дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Таким образом, для обратимых процессов, протекающих при постоянной температуре,

$$\Delta S = \frac{q}{T}, \quad (31)$$

т. е. в изотермических процессах изменение энтропии равняется тепловому эффекту процесса, деленному на абсолютную температуру.

Для обратимого изотермического перехода бесконечно малого количества теплоты dq :

$$dS = \frac{dq}{T} \quad (31a)$$

Изменение энтропии в каком-нибудь процессе зависит только от начального и конечного состояний и не зависит от пути перехода (закон Гесса). Из этого уравнения следует, что энтропия прямо пропорциональна теплоте, выделяющейся в данном процессе, и обратно пропорциональна температуре. Следовательно, процессы

при более высоких температурах выгоднее вести, чем при низких температурах при данном количестве энергии.

Так, например, в случае плавления (или испарения) вещества, когда $T = \text{const}$, для прироста энтропии из уравнения (31) получаем:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T}, \quad (316)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ — молярная теплота (энтальпия) перехода из одного агрегатного состояния в другое.

Если уравнение первого закона термодинамики (11) разделить на T , то для обратимых процессов получим:

$$\frac{dq}{T} = \frac{dU + dA}{T} \quad (32)$$

Но $\frac{dq}{T} = dS$, поэтому $dS = \frac{dU + dA}{T}$

Из последнего уравнения можно получить:

$$dU = TdS - dA \quad (33)$$

Это уравнение служит выражением первого и второго законов термодинамики для обратимых процессов.

До сих пор мы говорили об изменении энтропии для обратимых процессов, для которых

$$dS = \frac{dq}{T}$$

Однако опыт показывает, что все реальные процессы практически необратимы, так как в конечном итоге при всех превращениях часть энергии переходит в теплоту, а последняя может превращаться в другие виды энергии только частично. В результате при необратимом процессе будет иметь место неравенство:

$$dS > \frac{dq}{T} \quad (34)$$

В изолированных системах процессы протекают без изменения тепловой энергии, т. е. $dq = 0$. Поэтому в изолированных системах при обратимых процессах $dS = 0$ (энтропия не меняется), а при необратимых $dS > 0$ (энтропия возрастает).

Таким образом, в изолированных системах могут протекать только процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии и процессы могут идти самопроизвольно только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальной для данных условий величиной.

Установив факт увеличения энтропии при необратимых процессах, Р. Клаузиус сделал ошибочный вывод о неизбежности «тепловой смерти вселенной», которая должна наступить, когда энтропия вселенной достигнет максимума. С точки зрения Р. Клаузиуса, в состоянии «тепловой смерти» во всем мире будет существовать оди-

наковая температура и, следовательно, полная невозможность перехода теплоты в работу. Наступает равновесие, при котором невозможно никакое движение.

Ошибочность такого вывода объясняется тем, что Р. Клаузиус рассматривал всю вселенную как изолированную систему. Кроме того, второй закон термодинамики в противоположность первому имеет статистический характер и указывает только на вероятность данного процесса.

Несостоятельность указанного вывода Р. Клаузиуса была показана многими учеными; неправильность представлений о «тепловой смерти» с наиболее общей философской точки зрения доказана Ф. Энгельсом¹.

Второй закон термодинамики имеет статистический характер (см. § 13). Исходя из этого, Л. Больцман (1896) определил статистический смысл энтропии как логарифм вероятности существования системы

$$S = k \ln W, \quad (35)$$

где W — вероятность существования системы; k — постоянная Больцмана.

Это соотношение лежит в основе статистической термодинамики. Статистическая термодинамика дает возможность рассчитать энтропию различных веществ на основе данных о внутреннем строении, характеризующих движение различных частиц вещества (или системы).

Рассмотрим систему из двух газов, которые не взаимодействуют между собой, например гелий и неон. Эти газы, отделенные друг от друга перегородкой (рис. 19), находятся при одних и тех же условиях — давлении и температуре. Обозначим это состояние цифрой 1.

Вероятность состояния этой системы равна W_1 , а энтропия S_1 , тогда $S_1 = k \ln W_1$.

Уберем перегородку, и в результате диффузии молекулы неона и гелия равномерно распределятся по всему объему без изменения энергетического состояния системы. Возникнет новое состояние системы — 2. Вероятность его существования будет W_2 и соответственно энтропия

$$S_2 = k \ln W_2$$

Для оценки изменения энтропии при переходе из состояния 1 к 2 из состояния S_2 конечного вычтем S_1 начальное и получим:

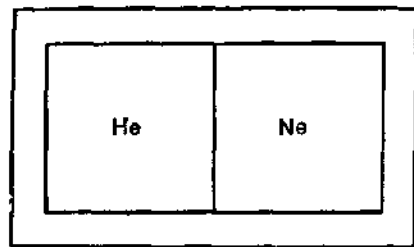


Рис. 19. Схема взаимной диффузии газов

$$S_2 - S_1 = \Delta S = k \ln W_2 - k \ln W_1$$

¹ См.: Энгельс Ф. Дialeктика природы. М., 1953, с. 18.

Распределение (диффузия) газов по всему объему является самопроизвольным процессом. Обратный процесс разделения газов без затраты внешней энергии невозможен. Поэтому $W_2 > W_1$ и $S_2 - S_1 > 0$, т. е. в самопроизвольных процессах, протекающих без изменения энергетического состояния, энтропия возрастает.

Система в состоянии 2 более беспорядочна, чем в состоянии 1. Мерой этого беспорядка и является энтропия или, вернее, изменение энтропии. Действительно, система из состояния 2 не может самопроизвольно перейти в состояние 1, характеризующееся большим порядком. Следовательно, состояние с большим беспорядком является более вероятным.

В системах, в которых не происходит никаких энергетических изменений ($\Delta H = 0$), самопроизвольно протекают процессы в сторону увеличения энтропии, т. е. большего беспорядка.

В каком направлении протекает процесс, когда он сопровождается изменением энергии, т. е. когда $\Delta H \neq 0$? Рассмотрим более подробно, какими факторами определяется направление химической реакции (процесса).

§ 16. Химический потенциал

Изменение внутренней энергии системы происходит не только вследствие сообщения и отнятия теплоты или совершения системой работы, но и изменения масс входящих в нее компонентов.

Удаление некоторой массы вещества из системы должно сказаться на запасе энергии системы, что в общем виде выразится уравнением:

$$U = f(V, S, m_1, m_2, \dots, m_i),$$

где V — объем; S — энтропия; m_i — масса компонентов системы.

Если единица массы вызывает изменение внутренней энергии системы на μ , то изменение U (внутренней энергии), вызванное изменением массы dm , будет равно μdm , что в общем виде будет выражаться:

$$dU = TdS - PdV + \mu dm \quad (36)$$

При условии, что V и T постоянны, получаем:

$$-(TdS - dU) = \mu dm, \quad (36a)$$

откуда

$$-(TdS - dU) = dF \quad (37)$$

$$\left(\frac{dF}{dm}\right)_{V,T} > \mu \quad (37a)$$

Отсюда следует, что μ при постоянном объеме и температуре есть изменение потенциала Гельмгольца (изохорно-изотермического), соответствующее изменению массы системы на единицу.

Аналогично при постоянном давлении и температуре

$$\left(\frac{dG}{dm}\right)_{p,T} = \mu \quad (38)$$

— изменение потенциала Гиббса (изобарно-изотермического), соответствующее изменению массы системы на единицу (о потенциалах Гельмгольца и Гиббса подробнее см. в § 16).

Из уравнения (36) следует:

$$\mu = \left(\frac{dH}{dm}\right)_{S,p}$$

Величина μ , которая определяет изменение U (внутренней энергии) системы, связанной с изменением массы входящих в нее компонентов, получила название химического потенциала.

Если масса компонента выражается в граммах, то химический потенциал называется удельным ($\mu_{уд.}$), а если в молях, то молярным (μ_m).

Химический потенциал есть функция, определяющая направление и предел самопроизвольного перехода данного компонента из одной фазы в другую при соответствующих превращениях (путем испарения, растворения, кристаллизации и взаимодействия).

Химический потенциал является функцией состояния и величины его зависит от температуры, давления (или объема) и концентрации. Так, для 1 моль идеального газа:

$$\mu = \mu_0 RT \ln x,$$

где x — молярная доля компонента i или парциальное давление p_i компонента i в смеси газов; μ_0 — константа, численно равная μ при $x = 1$.

Самопроизвольный переход данного компонента возможен из фазы, для которой его химический потенциал больше, в фазу, где он меньше, до выравнивания их значений в обеих фазах.

Общим условием возможного самопроизвольного течения процесса служит неравенство

$$\sum \mu_i dn_i < 0, \quad (39)$$

а состояние равновесия отвечает равенству:

$$\sum \mu_i dn_i = 0, \quad (40)$$

где \sum — алгебраическая сумма произведения химического потенциала (μ_i) компонентов на изменение числа молей их (dn_i).

Из этих соотношений могут быть строго выведены условия самопроизвольного течения процесса и условия равновесия для химических гомогенных и гетерогенных реакций. Однако в дальнейшем изложении будут приведены более простые, хотя и менее строгие, пути выводов.

§ 16. Условия, определяющие направленность химической реакции

В 1854 г. датский химик Ю. Томсен, а затем в 1867 г. французский химик М. Бертло высказали положение о том, что химические процессы протекают в сторону уменьшения внутренней энергии. Это положение было названо принципом наибольшей работы Бертло — Томсена. Оно выводится из аналогии между химическими и механическими процессами.

Так, например, шар, находящийся наверху наклонной плоскости, будет самопроизвольно катиться вниз, что сопровождается уменьшением потенциальной энергии. В обратном направлении шар будет двигаться только при затрате работы.

По принципу Бертло и Томсена все химические реакции протекают, как и движение шара, только с выделением теплоты. Русский химик А. Л. Потылицын на основании большого экспериментального материала показал, что принцип Бертло — Томсена всегда справедлив только при температуре абсолютного нуля.

Известно много самопроизвольно протекающих процессов с поглощением теплоты, что противоречит принципу Бертло — Томсена. Так, например, растворение (если растворяемое вещество не реагирует с растворителем с выделением теплоты) протекает с понижением температуры, т. е. с поглощением теплоты, или получение смеси оксида углерода (II) и водорода из угля и воды также сопровождается поглощением теплоты



Следовательно, только сведения об изменениях энтропии или энтальпии в системе еще недостаточны для определения, в каком направлении будет протекать процесс (химическая реакция, растворение, смешение газов и т. д.).

Это объясняется тем, что в отличие от механических процессов направление химической реакции зависит от:

1) стремления системы перейти в состояние с наименьшей энергией (выделение энергии);

2) стремления перейти в наиболее вероятное состояние, т. е. в состояние с большим беспорядком (увеличение энтропии).

В том случае, когда процесс не сопровождается энергетическими изменениями ($\Delta H = 0$), фактором, определяющим направление процесса, является изменение энтропии. Процесс будет протекать в сторону ее увеличения. При $\Delta S = 0$, т. е. когда нет изменения энтропии, направление процесса определяется изменением энергосодержания системы.

Если же $\Delta H \neq 0$ и $\Delta S \neq 0$, то возможность самопроизвольного протекания процесса будет определяться значением ΔH и $T\Delta S$. При постоянном давлении «движущая сила» процесса называется изменением изобарно-изотермического потенциала или, как принято в настоящее время, энергией Гиббса и обозначается ΔG .

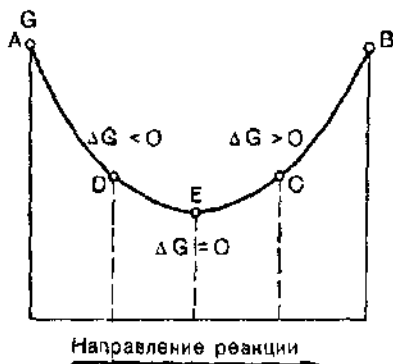


Рис. 20. Схема изменения направления реакции в зависимости от ΔG

Когда в системе не происходит изменения энтальпии и энтропии, тогда $\Delta G = 0$, система находится в равновесии (рис. 20).

При отсутствии изменения энтропии ($\Delta S = 0$) направление процесса определяется изменением энтальпии ΔH . Уменьшение ΔH соответствует в этом случае и уменьшению энергии Гиббса, которую в дальнейшем мы будем просто называть потенциалом Гиббса.

Так как пока еще неизвестны абсолютные значения энтальпии и энтропии, а только их изменения, то это относится также к потенциалу Гиббса. По знаку ΔG (изменения потенциала Гиббса) можно определить, в каком направлении будет протекать процесс.

Когда $\Delta G < 0$, процесс самопроизвольно протекает только в прямом направлении, а при $\Delta G > 0$ возможна только обратная реакция.

При $\Delta G = 0$ система находится в равновесном состоянии. Когда реакция протекает между твердыми веществами, то изменение энтропии незначительно (порядок мало изменяется) и им можно пренебречь. Поэтому изменение потенциала Гиббса будет определяться только изменением энтальпии.

Процессы, протекающие при постоянном объеме (изохорные), характеризуются изохорно-изотермическим потенциалом (потенциалом Гельмгольца):

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (42)$$

Потенциал Гельмгольца иногда называют изохорной свободной энергией. Изменение свободной энергии, как и изменение изохорного потенциала, определяет направление и предел протекания самопроизвольного процесса при постоянном объеме.

Различное состояние одной и той же термодинамической системы определяется различием параметров, измеряемых и не измеряемых приборами. Например, измеряемыми параметрами состояния являются: температура, давление, объем, химический состав. Не измеряемыми (вычисляемыми) параметрами называются функции

Таким образом, энергия Гиббса определяется как изменением энтальпии (теплосодержания), так и изменением энтропии (беспорядка).

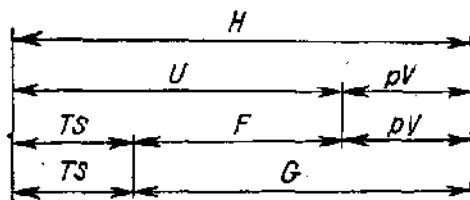
При этом

$$G_2 - G_1 = \Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1) \quad (41)$$

Знак минус перед TS означает, что без изменения энергосодержания в системе ($\Delta H = 0$) процесс протекает в сторону увеличения энтропии, что определяет отрицательный знак изменения ΔG .

состояния. К основным термодинамическим функциям состояния относятся: 1) внутренняя энергия системы — U ; 2) энергия Гиббса (потенциал Гиббса) — G ; 3) потенциал Гельмгольца — F ; 4) энтальпия — H ; 5) энтропия — S .

Эти функции не независимы друг от друга, связь между ними показана на схеме:



Из изложенного выше следует, что описание термодинамических свойств системы может быть выражено через термодинамические функции системы.

§ 17. Предел протекания реакции

В практике довольно часто возникает необходимость определить возможность и предел протекания химических реакций не только при стандартной температуре (298 К), но и при любых изменениях температуры.

Введение стандартных состояний удобно, так как при фиксированной температуре величина ΔG отражает только специфику реагентов, участвующих в реакции. Для ΔG°_{298} , так же как и для S° , принята температура 25°C (298К) при концентрации 1 моль/л или давлении 1 атм. Подобная унификация необходима, но приводит к некоторым осложнениям. Значение ΔG°_{298} не дает указания о направленности процесса при более высоких температурах, так как ΔH и $T\Delta S$ изменяются с изменением температуры. Только при значительной величине ΔG°_{298} можно судить о направленности процессов при других температурах. На основании опытных данных установлено, что в подавляющем большинстве случаев можно принять за критерий реакционной способности значения $\Delta G^\circ \sim -40$ кдж/моль. Это означает, что, если $\Delta G < -40$ кдж/моль, процесс осуществим не только в стандартных, но и в любых других условиях.

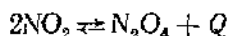
В расчетах мы будем пользоваться стандартными данными.

Для расчетов определения направления реакции и предела ее протекания, в зависимости от температуры, используется уравнение:

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

В качестве примера рассмотрим равновесие между оксидом азота (IV) NO_2 и его димером N_2O_4 . Эта реакция удобна тем, что ис-

ходные и конечные продукты неодинаково окрашены. Оксид азота (IV) — красно-бурый газ, а его димер — бесцветный:



По изменению окраски можно судить о смещении равновесия. Для соответствующих расчетов используем ниже приведенные термодинамические характеристики NO_2 и N_2O_4 ¹.

Вещество	ΔH_{298}^0 в дж/моль	S_{298}^0 в дж/(моль · К)
NO_2 (газ)	33853	240,2
N_2O_4 (газ)	9681	304,3

При температуре 298 К изменение энтальпии реакции будет равно

$$\Delta H_{\text{реакц.}} = \Delta H_{\text{образ. N}_2\text{O}_4} - 2\Delta H_{\text{образ. NO}_2} = -58045 \text{ дж/моль}$$

В соответствии с принципом Ле-Шателье при повышении температуры равновесие будет смещаться влево в сторону образования оксида азота (IV), вследствие чего газовая смесь становится более красно-бурой.

Наоборот, при понижении температуры равновесие будет смещаться вправо. Направление реакции будет определяться изменением изобарного потенциала ΔG . Пользуясь табличными данными, рассчитаем изменение энтропии данной реакции:

$$\Delta S = S_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 - 2S_{\text{NO}_2}^0 = -176,5 [\text{дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})]$$

Зная изменение энтальпии и энтропии, по уравнению (41) рассчитаем изменение изобарного потенциала при 298 К:

$$\Delta G_{298} = -58045 - (-298 \cdot 176,5) = -5448 \text{ (дж)}$$

Отрицательное значение избранного потенциала указывает, что при температуре 298 К равновесие реакции смещается в сторону с большим содержанием димера, т. е. вправо.

Проведем эти же расчеты при температуре 273 К (охладим смесь).

В этом случае

$$\Delta G_{273} = -58045 + 273 \cdot 176,5 = -9854 \text{ (дж)},$$

т. е. равновесие реакции будет смещаться все больше в сторону увеличения концентрации димера.

Повысим температуру смеси на 100°C и рассчитаем изменение:

$$\Delta G_{373} = -58045 + 373 \cdot 176,5 = 7789 \text{ (дж)}$$

¹ Этот пример и следующий взяты из книги: Зайцева О. С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. М., 1973.

При этой температуре изобарный потенциал становится положительной величиной и равновесие смещается в сторону образования оксида азота (IV) — влево.

Рассчитаем далее температуру, при которой состав исходной смеси с $p\text{NO}_2 = p\text{N}_2\text{O}_4$ не изменится, т. е. когда начальное значение $\Delta G = 0$.

При $\Delta G = 0$ $\Delta H = T\Delta S$, откуда

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

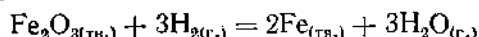
$$T = \frac{-58045}{-176,5} = 329 \text{ К (55}^\circ\text{C)}$$

При этой температуре 329 К газовая смесь является равновесной. При более высокой температуре $T\Delta S > \Delta H$ и реакция протекает в сторону образования оксида азота (IV), а при температуре ниже равновесной (329 К): $\Delta H > T\Delta S$ и реакция протекает в сторону уменьшения энтальпии, т. е. в направлении образования димера.

Таким образом, при температуре 298 К смесь оксида азота (IV) NO_2 и его димера N_2O_4 , имеющая равные 1 атм парциальные давления газов, самопроизвольно превращается в равновесную, с большим содержанием димера, т. е. реакция протекает вправо, так как потенциал Гиббса равен -5448 дж.

При понижении температуры до 273 К потенциал Гиббса становится еще более отрицательной величиной (-9954 дж) и вероятность протекания реакции вправо увеличивается. Как следует из приведенных выше расчетов, при температуре 373 К для этой смеси потенциал Гиббса положителен, направление реакции смещается влево и соотношение компонентов в смеси изменяется в сторону увеличения оксида азота (IV).

Более сложными являются реакции, протекающие с участием твердых и газообразных продуктов. Примером такой реакции может служить реакция восстановления оксидов железа водородом:



Пользуясь термохимическими характеристиками реагирующих веществ, приведенных в таблице ниже, проведем расчеты изменения изобарно-изотермического потенциала этой реакции при разных температурах.

Таблица 12

Вещество, состояние	$\Delta H_{\text{тв}}^\circ$ в дж/моль	$S_{\text{тв}}^\circ$ в дж/(моль · К)
Fe_2O_3 (тв.)	-821319	87,4
H_2 (газ)	0	130,5
Fe (тв.)	0	27,2
H_2O (газ)	-241835	188,7

$$\Delta H_{298}^0 \text{ реакции} = -3 \cdot 241835 + 821319 = 95814 \text{ (дж)}$$

$$\Delta S_{298}^0 \text{ реакции} = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 188,7) - (87,4 + 3 \cdot 130,5) =$$

$$= 141,6 \text{ [дж/(моль} \cdot \text{К)]},$$

откуда

$$\Delta G = 95814 - 141,6 \cdot 298 = 53617 \text{ (дж)}$$

Изобарный потенциал положительный. Это указывает на то, что при данной температуре оксид железа (III) не восстанавливается водородом, а протекает процесс окисления железа:



Пользуясь уравнением (41), рассчитаем, при какой температуре $\Delta G = 0$:

$$T = \frac{95814}{141,6} = 677$$

При температуре 677 К обе реакции — восстановления и окисления равновероятны. Следовательно, при температуре ниже 677 К идет процесс окисления, а выше — восстановления металла.

Изменение изобарно-изотермического потенциала зависит не только от температуры, но и от относительных количеств веществ, участвующих в химической реакции, что будет более подробно рассмотрено далее.

§ 18. Третий закон термодинамики

Как нам уже известно, энтропия есть мера беспорядка системы. Теплоемкость всех веществ при понижении температуры понижается, что связано с замедлением движения частиц в кристаллической решетке. Энтропия при этом уменьшается. Напомним, что энтропия связана с вероятностью состояния системы уравнением (35)

$$S = k \ln W,$$

где W — термодинамическая вероятность состояния системы. Чем ниже температура, тем меньше вероятность. При абсолютном нуле температуры движение атомов и молекул прекращается и вероятность состояния будет равна единице. В этом случае уравнение (35) будет

$$S = k \ln 1 = 0,$$

откуда вытекает, что абсолютная величина энтропии идеального кристалла при 0 К равна нулю. Это и есть сущность третьего закона термодинамики.

Третий закон термодинамики обычно называется *тепловым постулатом Нернста*. В. Нернст делает допущение, что зависимость

теплового эффекта и максимальной работы для конденсированных систем при $T \rightarrow 0$ равны:

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dA}{dT} = 0,$$

отсюда

$$A = 0$$

Исходя из третьего закона формула для изменения изобарно-изотермического потенциала

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

при $T \rightarrow 0$ принимает вид:

$$\Delta G_{T \rightarrow 0} \rightarrow \Delta H_{T=0}$$

Следовательно, при абсолютном нуле изменение изобарно-изотермического потенциала реакции (потенциал Гиббса) становится равным изменению энтальпии.

С повышением температуры возникает расхождение изменения значений изобарно-изотермического потенциала и энтальпии, что можно представить графиком (рис. 21).

Расхождение кривых ΔS и ΔH для многих реакций при комнатной температуре незначительно. Направление реакции в этом случае определяется знаком изменения энтропии. Разница в расхождении кривых при температуре T будет равняться $T\Delta S$. Третий закон термодинамики или тепловая теорема (тепловой постулат Нернста) показывает, что с повышением температуры направление химической реакции зависит не только от знака изменения энтальпии, но и от величины изменения энтропии.

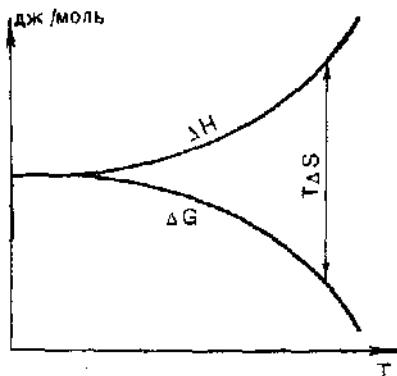


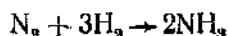
Рис. 21. Диаграмма, иллюстрирующая III закон термодинамики

Глава III

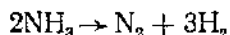
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

§ 1. Обратимые реакции

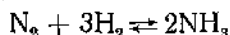
Во многих химических реакциях взаимодействующие вещества не расходуются полностью на образование продуктов реакции. Так, если в замкнутом сосуде при температуре 500°C и давлении $3 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ ($\sim 30 \text{ атм}$) поместить эквивалентные количества азота и водорода, то между ними происходит реакция:



Однако аммиак при указанной температуре — вещество непрочное и будет разлагаться:



Реакция между водородом и азотом обратима:



Если по ходу реакции измерять концентрации участвующих в ней веществ, то выяснится, что в начале концентрации азота и водорода уменьшаются, а концентрация аммиака возрастает. Однако через некоторое время наступает состояние, характеризующееся определенным количественным соотношением всех трех компонентов рассматриваемой химической системы.

Как бы долго мы ни выдерживали данную систему при температуре 500°C и давлении $3 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$, концентрация аммиака, водорода и азота остается неизменной, причем на долю аммиака приходится 26,4% по объему, а на долю водорода и азота приходится 73,6%. В этом случае мы говорим, что данная система находится в равновесии. Надо заметить, что состав смеси в условиях равновесия остается неизменным не потому, что не происходит химическая реакция между молекулами, а потому, что скорости реакции в том и в другом направлении одинаковы. Вот почему химическое равновесие называют динамическим равновесием, а реакции, идущие в прямом и обратном направлениях, называются обратимыми реакциями.

Обратимость химических реакций была впервые тщательно исследована А. Э. Сен-Клер-Девилем (1857) и Н. Н. Бекетовым (1865). Первый из них пропускал смесь водорода и кислорода через раскаленную железную трубку и получал водяной пар, а затем водяной пар пропускал через эту же трубку и наблюдал обратное его разложение на водород и кислород. Н. Н. Бекетов нашел, что водород под давлением вытесняет некоторые металлы из их солей, а также восстанавливает щелочные металлы из их оксидов.

Химическая реакция, как следует из изложенного (см. § 16, гл. II), самопроизвольно может протекать в направлении, при котором система приближается к равновесию. При истинном химическом равновесии дальнейшее изменение изобарного потенциала не происходит $\Delta G = 0$. Следовательно, изменение изобарного потенциала для совокупности веществ, принимающих участие в химической реакции (при данных условиях), является мерой химического сродства. Как мы уже знаем из главы II, изменение изобарного потенциала есть движущая сила процесса. Отсюда следует, что, чем ΔG меньше, тем дальше состояние системы от химического равновесия и тем более она реакционно способна. На рисунке 20 дана схема протекания обратимой химической реакции при заданных условиях (температуре и давлении).

Взаимодействие исходных веществ (их ΔG — потенциал отвечает точке А) и взаимодействие продуктов реакции (точка В) определяет убыль изобарного потенциала. Положение равновесия (точка Е)

не зависит от того, с какой стороны начнется процесс, например в реакции получения аммиака — с образования аммиака из исходных продуктов или разложения образующегося продукта, т. е. аммиака. Вычисление изменения изобарного потенциала производится по уравнению (41), глава II. Однако это уравнение не дает информации о скорости реакции.

В основе учения о химическом равновесии лежит закон действующих масс.

§ 2. Закон действующих масс

Н. Н. Бекетов (1865) установил влияние концентрации реагирующих веществ на скорость химического процесса и на его направление. Позднее А. К. Гульдберг и П. Вааге (1867) это положение сформулировали в более общей форме: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (закон действующих масс)*.

Так, для того чтобы молекулы всех веществ, например А и В, могли вступить во взаимодействие, они должны столкнуться друг с другом. Чем выше концентрация реагирующих веществ, тем больше молекул их находится в единице объема, тем выше вероятность соударений молекул. Таким образом, повышение концентрации реагирующих веществ приводит к повышению скорости химической реакции. Если обозначить концентрации веществ А и В, [А] и [В], то скорость химической реакции можно записать уравнением:

$$v = K[A][B], \quad (1)$$

т. е. изменение концентрации исходного вещества А или В в единицу времени пропорционально произведению концентрации обоих веществ, участвующих в реакции в этот промежуток времени.

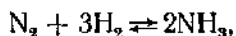
Опыт показывает, что не всякое столкновение молекул веществ А и В приводит к химическому взаимодействию. Только столкновения достаточно активных молекул, обладающих большим запасом энергии, являются эффективными, приводящими к химической реакции. Но число эффективных соударений молекул реагирующих веществ составляет лишь малую долю от общего числа их столкновений. В связи с этим в уравнение (1) введен коэффициент пропорциональности, который показывает, какая доля из общего числа соударений молекул веществ А и В приводит к химическому взаимодействию.

Коэффициент пропорциональности K называется константой скорости химической реакции. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализаторов, но не зависит от концентрации реагирующих веществ.

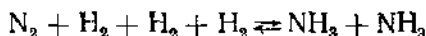
Численно значение константы скорости реакции равно количеству прореагировавшего вещества в единицу времени, если кон-

центрации реагирующих веществ равны по 1 моль/л, т. е. если $[A] = [B] = 1$, то $v = K$.

Если в реакциях участвуют две или несколько молекул одного и того же вещества, например:



то концентрацию повторяют множителем столько раз, сколько участвует молекул веществ. В частности, уравнение указанной реакции можно написать следующим образом:



Вероятность встречи для каждой из молекул, вступающих в реакцию, пропорциональна общей концентрации данного вида молекул, и скорость будет равна:

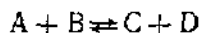
$$v = K [N_2] [H_2] [H_2] [H_2] = K [N_2] [H_2]^3$$

Таким образом, концентрация входит в уравнение скорости в степени, равной коэффициенту при формуле в химическом уравнении реакции. В общем виде для уравнения $aA + bB \rightleftharpoons cC$ скорость реакции выразится формулой:

$$v = K [A]^a [B]^b \quad (1a)$$

Уравнение (1) и (1a) являются математическим выражением закона действующих масс.

При равновесии для обратимого химического процесса



скорость прямой реакции, т. е. идущей слева направо по закону действующих масс, выражается уравнением:

$$v_1 = K_1 [A] [B]$$

Аналогично скорость обратной реакции, т. е. направленной справа налево, выразится уравнением:

$$v_2 = K_2 [C] [D]$$

При наступлении химического равновесия скорости прямой и обратной реакций становятся равными:

$$v_1 = v_2$$

Следовательно,

$$K_1 [A] [B] = K_2 [C] [D],$$

откуда

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

Заменяя отношения двух постоянных величин $\frac{K_1}{K_2}$ постоянной величиной K_c , получаем:

$$K_c = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

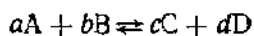
Величина K_c называется константой химического равновесия, а уравнение (1а) является математическим выражением закона действующих масс. Это уравнение показывает, что при обратимых химических реакциях равновесие устанавливается в тот момент, когда отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ становится величиной постоянной.

Константа химического равновесия K_c представляет характерную для каждой обратимой реакции величину, которая определяется природой реагирующих веществ и не зависит от их концентрации.

С изменением температуры константа равновесия в сравнении с константами скорости изменяется мало. Объясняется это тем, что

отношение $\frac{K_1}{K_2}$ с изменением температуры почти не изменяется.

Мы рассматривали простейший тип обратимой химической реакции, уравнение которой ($A + B = C + D$) содержит стехиометрические коэффициенты, равные единице. Если же стехиометрические коэффициенты в уравнении соответственно равны m , n , p , q , то уравнение химической реакции в общем виде можно написать так:



Для такого общего случая уравнение химического равновесия (что то же — закона действующих масс) имеет следующий вид:

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

Закон действующих масс можно выразить и в других формах. Если молярную концентрацию C каждого компонента заменить величиной, ей пропорциональной, например величиной парциального давления реагирующего вещества (растворенное вещество принимается как бы за газ), то константу равновесия следует обозначить через K_p . В этом случае закон действующих масс примет следующий вид:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b},$$

где p_A , p_B , p_C , p_D — парциальные давления реагирующих веществ в состоянии равновесия.

Для установления связи между значением константы равновесия K_p и K_c можно воспользоваться уравнением состояния идеального газа, на основании которого мы имеем: $p = \frac{n}{V} RT$. Но так

как $\frac{n}{V}$ есть концентрация в моль/л, то можно написать $p_A = [A]RT$. Подставляя выражение для парциальных давлений через

концентрацию в уравнение (4), получим:

$$K_o = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{(c+d)-(a+b)} = K_C (RT)^{(c+d)-(a+b)} \quad (5)$$

Алгебраическая сумма коэффициентов при формулах веществ в уравнении реакции выражает изменение числа молекул (объема) при реакциях. В реакциях, происходящих без изменений числа молекул, т. е. когда $c + d = a + b$, константы равновесия K_C и K_p численно совпадают: $K_C = K_p$.

Одним из важных выводов из закона действующих масс является установление взаимной связи парциальных давлений или концентраций всех веществ, участвующих в реакции.

Таким образом, нельзя изменить парциальное давление или концентрацию ни одного из веществ, чтобы это не вызвало такого же изменения парциальных давлений или концентраций всех других веществ, участвующих в реакции, в результате чего численное значение концентрации равновесия при данных условиях не изменяется.

§ 3. Смещение химического равновесия

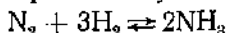
Из уравнения химического равновесия следует, что всякое изменение концентрации любого из веществ А, В, С и D, участвующих в химической реакции, должно вызывать смещение равновесия реакции в ту или иную сторону. Так, например, увеличение концентрации веществ А и В сдвигает равновесие в сторону образования новых количеств веществ С и D (так как с увеличением знаменателя должен увеличиться числитель, чтобы отношение осталось постоянным). В ту же сторону сдвигается равновесие при удалении продуктов реакции С и D из сферы реакции (так как уменьшение числителя вызывает уменьшение знаменателя при том же условии). Равновесие химической реакции смещается с изменением давления и температуры. Таким образом, состояние химического равновесия сохраняется, пока остаются неизменными условия (концентрация, давление, температура). Всякое изменение условия (введение или выведение из системы того или иного из участвующих в реакции веществ, изменение давления и температуры) нарушает состояние равновесия. Переход системы из одного равновесного состояния в другое, отвечающее изменившимся условиям, называется **смещением химического равновесия**.

Влияние изменения внешних условий на химическое равновесие системы часто характеризуется эмпирическим принципом смещения химического равновесия, называемым принципом Ле-Шателье (1884): *если на систему, находящуюся в химическом равновесии, производить внешнее воздействие (изменение концентрации, давле-*

ния, температуры), то внутри системы возникают самопроизвольные процессы, стремящиеся ослабить это воздействие.

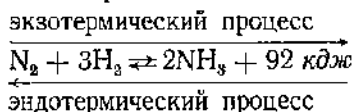
Так как химическое равновесие всегда отвечает равенству скоростей прямого и обратного процессов, то можно сказать, что воздействие неодинаково влияет на скорость прямого и обратного процессов. Это нарушение равенства скоростей и приводит к смещению химического равновесия и затем к переходу системы в новое состояние химического равновесия, при котором скорости опять станут одинаковыми, хотя и будут отличаться от первоначальных.

Возьмем для примера равновесную систему



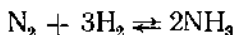
и рассмотрим влияние изменения трех важнейших факторов, определяющих положение химического равновесия — температуры, концентрации и давления.

Влияние изменения температуры. Процесс синтеза аммиака экзотермический, а процесс диссоциации аммиака эндотермический. Повышение температуры можно осуществить, только подводя к системе теплоту. Из изложенного следует, что нагревание сдвигает химическое равновесие в сторону процесса, который сопровождается поглощением теплоты, т. е. идущего эндотермически, и это ослабит влияние воздействия извне. Понижение температуры сдвигает химическое равновесие в сторону процесса, идущего с выделением теплоты (экзотермически), что в свою очередь также как бы противодействует охлаждению. Таким образом, повышение температуры благоприятствует эндотермическим реакциям, а понижение — экзотермическим, что можно представить схемой:



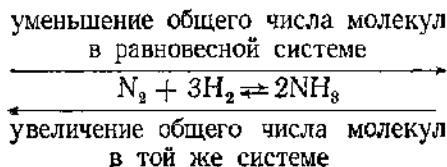
Влияние изменения концентрации. Согласно принципу смещения уменьшение концентрации одного из компонентов вызывает сдвиг химического равновесия в сторону образования этого компонента.

Уменьшение концентрации азота в равновесной системе вызовет



смещение равновесия в сторону диссоциации аммиака.

Влияние изменения давления для рассматриваемой выше реакции, находящейся в химическом равновесии, определяется изменением объема, которым сопровождается эта реакция.



Реакция, идущая в направлении образования аммиака, сопровождается уменьшением объема. Уменьшение объема обусловливается тем, что вместо 4 моль исходных продуктов образуются только 2 моль аммиака. Повышение давления при постоянной температуре и постоянных количествах реагирующих веществ может осуществиться только путем уменьшения объема системы, т. е. соединением водорода с азотом — с образованием аммиака. Итак, увеличение давления способствует образованию аммиака. Уменьшение давления, наоборот, способствует диссоциации аммиака.

В общей форме влияние изменения давления на положение равновесия можно выразить следующим образом: повышение давления в равновесной химической системе благоприятствует образованию веществ, занимающих в данных условиях меньший объем, т. е. усиливает то из направлений процесса, которое сопровождается уменьшением объема. Понижение же давления действует в противоположном направлении.

Значительные изменения объема могут происходить в реакциях, в которых участвуют газы. В процессах же, протекающих в жидких и твердых фазах, значительных изменений объема происходить не может. Поэтому в таких процессах изменением давления не удастся достичь значительных смещений равновесия, как это часто удается в реакциях с участием газообразных продуктов.

Если в процессе обратимой химической реакции общее число молекул не меняется, изменение давления не влияет на состояние химического равновесия системы. Так, например, реакция, протекающая по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, не сопровождается изменением общего числа молекул в системе. Вследствие этого степень диссоциации иодного водорода при данной температуре остается постоянной, несмотря на то что давление может увеличиваться в несколько раз.

Приложение принципа смещения равновесия к технологическому процессу синтеза аммиака дает указание на наиболее благоприятные условия осуществления этого процесса — это применение высоких давлений при оптимальных температурах.

В таблице 13 приведено содержание аммиака в равновесии с азото-водородной смесью в зависимости от температуры и давления.

Из данных этой таблицы видно, что наиболее благоприятными условиями для выхода аммиака являются давление, равное 1000 атм ($1013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$) и температура 300 °С.

Мы рассмотрели принцип смещения химического равновесия в однородных гомогенных системах. Этот принцип применим и к неоднородным (гетерогенным) системам. Возьмем в качестве примера реакцию восстановления оксида углерода (IV), протекающую в топках, газогенераторах и домнах:



Данная химическая система гетерогенна, так как она содержит твердую фазу (уголь) и газообразную (смесь газов CO_2 и CO). Исходя

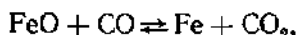
Процентное содержание аммиака в равновесной смеси с азотом и водородом
(при $N_2 : H_2 = 1 : 3$)

Температура в °С	Процентное содержание аммиака при давлении: н/мм ²			
	$1,013 \cdot 10^2$	$101,3 \cdot 10^2$	$303,9 \cdot 10^2$	$1013 \cdot 10^2$
300	—	52,0	71,0	92,0
400	0,44	25,1	47,0	79,8
450	0,23	16,4	35,8	69,8
500	0,13	10,6	26,4	57,5
550	0,08	6,8	19,1	41,2
600	0,05	4,5	13,8	31,4

из принципа смещения химического равновесия, рассмотрим влияние изменения температуры и давления на состояние равновесия. Так как восстановление оксида углерода (IV) — процесс эндотермический, то повышение температуры сместит равновесие в сторону увеличения выхода оксида углерода (II), а охлаждение будет сдвигать равновесие влево.

Вследствие того что реакция образования оксида углерода (II) сопровождается увеличением числа молекул газообразной фазы, повышение давления смещает равновесие в сторону распада оксида углерода на углерод и оксид углерода (IV), а уменьшение давления способствует образованию оксида углерода.

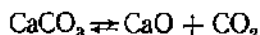
Если в гетерогенных системах химические реакции протекают без изменения числа молей газообразной фазы, как например в реакции



то изменение общего давления не влияет на его равновесие.

Применение закона действующих масс к гетерогенным реакциям возможно лишь при известных допущениях.

Рассмотрим в качестве примера реакцию диссоциации карбоната кальция в замкнутом пространстве при высокой температуре:



Эта система гетерогенна, так как карбонат кальция и оксид кальция находятся в твердом состоянии, а оксид углерода (IV) — в газообразном. Если бы вышеуказанная реакция протекала как гомогенная реакция в газовой фазе, то можно было бы написать:

$$K_p = \frac{p_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}},$$

где p_{CaCO_3} , p_{CaO} и p_{CO_2} — давление паров соответственно $CaCO_3$, CaO и CO_2 . Однако давление паров твердых $CaCO_3$ и CaO является для данной температуры величинами постоянными. Поэтому пусть

$$\frac{p_{CaO}}{p_{CaCO_3}} = K_1, \text{ тогда } K_p = K_1 \cdot p_{CO_2},$$

откуда

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{K_p}{K_1} = K_p^i \quad (6)$$

Последнее равенство показывает, что давление p_{CO_2} , называемое давлением диссоциации, может иметь при данной температуре только одно определенное значение. Иными словами, каждой температуре соответствует определенное p_{CO_2} , не зависящее ни от концентрации карбоната кальция, ни от концентрации оксида кальция в данной системе. Аналогичный результат получается для всех гетерогенных реакций, в которых только один из компонентов находится в газообразном состоянии, а вещества, находящиеся в конденсированном состоянии (т. е. в твердом или жидком), не образуют растворов между собой или с другими компонентами реакции.

В таблице 14 приведены давления диссоциации для реакции диссоциации карбоната кальция при различных температурах.

Таблица 14

Давление диссоциации для реакции $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

Температура в °С	Давление диссоциации в н/м²	Температура в °С	Давление диссоциации в н/м²
500	14,7	880	$1,0133 \cdot 10^5$
600	313,3	900	$1,323 \cdot 10^5$
700	3373	1000	$3,613 \cdot 10^5$
800	26838		

Давление диссоциации для реакции $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ достигает $1,0133 \cdot 10^5$ н/м², т. е. 1 атм при температуре 880 °С.

Ниже этой температуры в открытом сосуде при атмосферном давлении не будет происходить полного разложения, если не удалять непрерывно образующегося оксида углерода (IV). При температуре выше 880 °С давление оксида углерода (IV) при диссоциации карбоната кальция будет превосходить внешнее давление и начинается интенсивное разложение, подобно тому как становится интенсивным выделение пара из воды при достижении ее температуры кипения.

§ 4. Максимальная работа и химическое сродство

При расширении газов совершается работа в том случае, когда газ преодолевает внешнее сопротивление, и, чем больше преодолеваемое сопротивление, тем больше работа. При расширении газа в пустоту работа равна нулю.

Наибольшее количество работы при расширении газа получается в обратимых процессах. Это наибольшее количество работы полу-

чило название максимальной работы и ее принято обозначать $A_{\text{макс.}}$. В главе II были рассмотрены значения $A_{\text{макс.}}$ при изохорном, изобарном, изотермическом и адиабатическом процессах.

Для изотермических процессов, исходя из уравнения:

$$dU \leq TdS - dA,$$

получаем для конечного изменения

$$A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1),$$

или

$$A \leq (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)$$

Здесь знак равенства относится к обратимому процессу и определяет максимальную работу $A_{\text{макс.}}$.

Таким образом, в изотермических условиях максимальная работа процесса $A_{\text{макс.}}$ может рассматриваться как разность значений функции $(U - TS)$ в начальном и конечном состояниях системы.

Функция же $(U - TS)$ есть энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал F).

Для любого изотермического процесса при постоянном объеме (см. гл. II, уравнение (42))

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

Отсюда максимальная работа изотермического изохорного процесса

$$A_{\text{макс.}} = -\Delta F \quad (8)$$

При постоянном давлении потенциал Гиббса (см. гл. II, уравнение (41)):

$$G = H - TS,$$

что можно записать:

$$G = U - TS + pV,$$

или

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V \quad (9)$$

Из уравнения 8 и 9 можем записать:

$$A_{\text{макс.}}^I = -\Delta G, \quad (10)$$

т. е. максимальная полезная работа при изобарно-изотермическом процессе равна отрицательному значению энергии Гиббса:

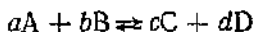
$$A_{\text{макс.}}^I = A_{\text{макс.}} - p\Delta V$$

Сопоставляя уравнения 8, 9 и 10, получаем:

$$A_{\text{макс.}}^I = A_{\text{макс.}} - p\Delta V \quad (11)$$

Максимальная работа реакции при постоянных температуре и давлении есть алгебраическая сумма работ, совершенных всеми участвующими веществами при переходе от исходных парциальных

давлений к равновесным давлениям. Рассмотрим равновесную гомогенную газовую химическую реакцию:



Для нее уравнение (4) примет вид:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

Но

$$p_i = \frac{n_i RT}{V},$$

где n_i — число молей; i — компонента. Максимальная работа реакции при $n = 1$ будет:

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = RT \ln p_2 - RT \ln p_1 \quad (12)$$

Для данной реакции A — максимальная работа, где p_1 — равновесное, а p_2 — исходное давление. Если реакция происходит в условиях постоянства температуры и давления, то, выражая состав через парциальные давления, из уравнения (12) следует:

$$A_p = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right) \quad (13)$$

Если компоненты, участвующие в реакции, выразить через их концентрации, то получим:

$$A_v = RT \left(\ln K_c - \ln \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \right) \quad (14)$$

Уравнения (13) и (14) называются уравнениями изотермы химической реакции или уравнениями Вант-Гоффа. Эти уравнения дают возможность определить, в каком направлении и до какого предела может протекать реакция в рассматриваемых условиях при заданном составе исходной реакционной смеси. Кроме того, с помощью этих уравнений можно определить, какими должны быть условия реакции и состав исходной смеси, чтобы реакции протекали в нужном направлении и до требуемого предела.

Реакция может совершаться самопроизвольно только тогда, когда максимальная работа реакции положительна. Пределом течения реакции является состояние равновесия, соответствующее условиям $A_v = 0$ или $A_p = 0$. В том случае, когда в уравнение изотермы химической реакции, подставив заданные концентрации (или парциальные давления) реагирующих веществ и значение константы равновесия K_c (или K_p) для данной температуры, полу-

чим положительное значение A_v (или A_p), заключаем, что реакция в этих условиях может протекать самопроизвольно в прямом направлении; если же отрицательное, то в обратном: при $A = 0$, $\Delta G = 0$, а отсюда $\Delta G = -RT \ln K$.

В том случае, когда концентрации или парциальные давления участвующих в реакции веществ равны единице, уравнения (13), (14) принимают вид:

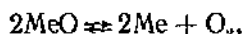
$$A_v = RT \ln K_G \quad (15)$$

$$A_p = RT \ln K_p, \quad (16)$$

так как вторые члены правых частей уравнений (13) и (14) обращаются при этом в нуль.

Свойство веществ вступать между собой в химическое взаимодействие называется химическим сродством. Мерой химического сродства реагирующих веществ служит максимальная работа в условиях, когда концентрация или парциальные давления реагирующих веществ равны единице.

В гетерогенных химических реакциях концентрации или парциальные давления газообразных веществ в присутствии их конденсированной (твердой или жидкой) фазы постоянны, поэтому они выпадают из уравнения величины максимальной работы реакции. Для реакции диссоциации оксида металла, например



константа равновесия выражается уравнением:

$$K_p = \frac{p_{\text{Me}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{MeO}}^2}$$

Однако давление паров твердых Me и MeO представляется для данной температуры постоянными величинами, поэтому

$$K_p = p_{\text{O}_2},$$

т. е. давление диссоциации оксида — это и есть константа равновесия реакции. Максимальная работа этой реакции равна:

$$A_p = RT \ln p_{\text{O}_2} \quad (17)$$

Максимальная работа при постоянном давлении по смыслу равнозначна изменению изобарно-изотермического потенциала с тем отличием, что в самопроизвольно протекающих процессах она положительна, а ΔG имеет отрицательное значение и

$$A_p = -\Delta G \quad (17)$$

$$A_v = -\Delta F, \quad (18)$$

и далее уравнения (13) и (14) принимают вид:

$$\Delta F = -RT \left(\ln K_G - \ln \frac{c_c^c c_b^d}{c_a^a c_b^b} \right) \quad (19)$$

$$\Delta G = -RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right) \quad (20)$$

Для стандартных условий:

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_C \quad (21)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (22)$$

§ 5. Изменение константы равновесия и зависимости от температуры

Для определения работы при малой разности температур можно воспользоваться уравнением (28) главы II:

$$\frac{\Delta A}{q} = \frac{\Delta T}{T},$$

которое для бесконечно малой разности температур можно написать в виде:

$$\frac{dA}{q} = \frac{dT}{T}, \text{ или } q = T \frac{dA}{dT}$$

Подставляя это значение в уравнение первого закона термодинамики $U = q - A$, получаем:

$$\Delta U = T \frac{dA}{dT} - A \quad (23)$$

Это уравнение является уравнением первого и второго законов термодинамики и называется уравнением Гиббса—Гельмгольца. Оно связывает работу химической реакции с тепловым эффектом и с температурой. Заменяв в нем ΔU на Q_V , получаем:

$$A - Q_V = T \frac{dA}{dT} \quad (24)$$

После дифференцирования уравнение $A_V = RT \ln K_C$ принимает вид:

$$dA = RT d \ln K_C$$

Подставим выражение A и dA в уравнение (24):

$$RT \ln K_C - Q_V = T \frac{RT d \ln K_C + R \ln K_C}{dT} = \frac{RT^2 \ln K_C + RT \ln K_C}{dT},$$

и окончательно:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = - \frac{Q_V}{RT^2} \quad (25)$$

Это уравнение устанавливает связь между изменением константы равновесия с температурой и тепловым эффектом реакции, протекающей при постоянном объеме, и называется уравнением изохоры реакции.

Для реакций, протекающих при постоянном давлении, можно получить аналогичное уравнение:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{Q_p}{RT^2}, \quad (26)$$

связывающее тепловой эффект реакции при постоянном давлении с изменением константы равновесия с температурой и называемое уравнением изобары реакции.

Из уравнений (25) и (26) следует вывод о том, что константа равновесия с увеличением температуры для экзотермических реакций будет увеличиваться, а для эндотермических реакций уменьшаться.

Разделив переменные уравнения (25), получают:

$$d \ln K_c = - \frac{Q_v}{RT^2} dT$$

Это уравнение может быть интегрировано, если известна температурная зависимость теплового эффекта.

Если зависимостью теплового эффекта реакции для небольшого интервала температур пренебречь, так как в этом случае Q есть величина постоянная, то, интегрируя последнее уравнение, получим:

$$\ln K_c = \frac{Q_v}{RT} + B \quad (27)$$

Для изобарных процессов уравнение приводит к аналогичному отношению:

$$\ln K_p = \frac{Q_p}{RT} + B \quad (28)$$

Здесь B — постоянная интегрирования.

Для T_1 и T_2 уравнения (27) и (28) дают следующие соотношения:

$$\ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{Q_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (29)$$

или

$$\ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{Q_v}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2},$$

и

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{Q_p}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

или

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{Q_p}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2}, \quad (30)$$

где K_C и K_C , или соответственно K_p и K_p , — значения констант равновесия при температурах T_2 и T_1 , а Q_V и Q_p — средние значения тепловых эффектов реакции при постоянном объеме и при постоянном давлении (в данном интервале температур).

Эти уравнения позволяют рассчитывать константу равновесия при данной температуре, если она известна для другой температуры и известен тепловой эффект реакции Q_p или Q_V . Они позволяют также, зная константу равновесия для двух температур, определить тепловой эффект Q_V или Q_p .

Для вычисления K_C и K_p химической реакции, не прибегая к опытному их определению, можно пользоваться стандартными значениями ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 , ΔF_{298}^0 и ΔS_{298}^0 , которые являются справочными величинами (см. приложение, табл. 1).

Из уравнений (21) и (22) следует, что

$$\ln K_C = -\frac{\Delta F}{RT}, \quad \ln K_p = -\frac{\Delta G}{RT}$$

Далее, с помощью уравнения изобары и изохоры реакции (29) и (30) представляется возможным вычислить K_C и K_p при заданной температуре.

§ 6. Правило фаз

Различают простую и смешанную фазы.

Простая (или чистая) фаза — это фаза, состоящая из одного химически индивидуального вещества (например, бензол в виде эмульсии в воде образует чистую фазу).

Смешанная фаза — это фаза, состоящая из двух и более химически индивидуальных веществ (например, различные жидкие и твердые растворы).

Составляющие вещества системы называются **компонентами**. Химически индивидуальные вещества, которые могут существовать отдельно и вне системы, называются **независимыми компонентами**. Так, в водном растворе хлорида натрия содержатся вещества: H_2O , $NaCl$, гидратированные ионы Na^+ Cl^- , H_3O^+ и OH^- , а независимых компонентов только два (H_2O и $NaCl$), так как ни один из перечисленных ионов не может быть извлечен из данной системы в отдельности. Наименьшее число составных частей, достаточное для образования всех фаз равновесной системы, называется **числом независимых компонентов (K)**. Так, например, в системе, в которой происходит химическая реакция



компонентов три: $CaCO_3$, CaO и CO_2 , а независимых — два (любые два вещества из этих трех). Значит, система двухкомпонентная.

Таким образом, число независимых компонентов в химической

системе равно сумме составляющих веществ минус число возможных реакций между ними.

Если же между составными частями системы невозможны никакие химические реакции (физическая система), то число компонентов равно числу составных частей. Например, в равновесной гетерогенной системе: хлорид натрия (кристаллический) \rightleftharpoons насыщенный раствор хлорида натрия в смеси с водой и этиловым спиртом — составных частей три (NaCl , H_2O и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Система трехкомпонентная.

Наибольшее число факторов (концентрация, температура и давление), которые можно произвольно менять без изменения числа фаз в системе, называют числом степеней свободы (C) .

Правило, дающее возможность определить условия, при которых в равновесной гетерогенной системе сохраняется существующее число фаз, называется правилом фаз.

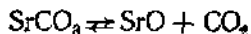
Математическая связь между числом степеней свободы (C) , числом компонентов (K) и числом фаз (Φ) в данной равновесной системе устанавливается правилом (уравнением) фаз:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (31)$$

Для конденсированных систем, т. е. систем, состоящих только из твердых и жидких фаз, давление очень мало влияет на состояние равновесия в них. Для этих систем давление примем за постоянную величину, тогда

$$C = K - \Phi + 1 \quad (31, a)$$

По числу фаз системы делятся на однофазные, двухфазные, трехфазные и т. д. По числу независимых компонентов системы делятся на однокомпонентные, двухкомпонентные (двойные), трехкомпонентные (тройные) и т. д., по числу степеней свободы — на безвариантные (при $C = 0$), одновариантные ($C = 1$), двухвариантные ($C = 2$), трехвариантные ($C = 3$) и т. д. Например, в системе



имеются три фазы: две твердые — SrCO_3 и SrO и одна газообразная — CO_2 . Система эта содержит, как это было показано выше, два независимых компонента. Поэтому $C = 2 - 3 + 2 = 1$, т. е. система одновариантная.

Правило фаз сформулировано Д. Н. Гиббсом в 1876 г. Это правило служит основой классификации и изучения гетерогенных систем.

Правило фаз широко применяют в ряде областей химии, химической технологии и в особенности металлургии (теория сплавов), а также галургии (получение солей).

В этой главе мы рассматриваем растворимость твердых веществ в жидкостях и жидкостей в жидкостях и условия фазовых равновесий в двухкомпонентных и трехкомпонентных конденсированных системах.

Процесс растворения — сложный процесс и следует учитывать все формы взаимодействия между всеми видами частиц, включая и те, которые возникают в результате взаимодействия частиц растворимого вещества с растворителем. Образование и распад любых агрегатов подчиняется закону действующих масс, потому что в растворе возникает динамическое равновесие между всеми его частицами. Исходя из этого, растворы можно характеризовать как равновесную однородную систему, достигшую минимума потенциала Гиббса. К растворам относятся также твердые однородные системы.

Следует отметить, что в твердых растворах часто создается заторможенное равновесное состояние — так называемое ложное равновесие, однако, несмотря на это, их также принято относить к растворам.

По мере увеличения концентрации раствора усиливается взаимодействие между имеющимися в растворе частицами, изменяется и становится более сложной структура системы.

При переходе из одного фазового состояния в другое, в частности индивидуального вещества в раствор, меняется его структура и изменяются свойства, в частности энтальпия ΔH и объем.

Если переход одной фазы, например твердого вещества в раствор, самопроизвольно протекает с поглощением теплоты ($\Delta H > 0$), то в соответствии с уравнением

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

условием перехода (растворения) служит увеличение изменения энтропии — ΔS .

Самопроизвольное протекание процесса в этом случае возможно только тогда, когда энтропийный член $T\Delta S$ по абсолютной величине больше изменения энтальпии ΔH . Так, при растворении кристалла в жидкости фазовый переход сопровождается поглощением теплоты, а взаимодействие частиц с растворителем (сольватация) характеризуется выделением теплоты. Следовательно, теплота растворения будет равна:

$$\Delta H_{\text{раств.}} = \Delta H_{\text{ф. п.}} + \Delta H_{\text{раств.}},$$

где ф. п. — фазовый переход.

Изменение энтропии при этом:

$$\Delta S_{\text{раств.}} = \Delta S_{\text{ф. п.}} + \Delta S_{\text{сол.}}$$

Процесс растворения — переход твердой фазы в раствор идет в сторону увеличения беспорядка, а сольватация — к упорядоче-

нию системы (происходит уменьшение числа частиц), что можно записать:

$$\Delta S_{\text{раств.}} > 0, \text{ а } \Delta S_{\text{сол.}} < 0$$

Однако первый фактор $\Delta S_{\text{раств.}}$ значительно больше второго — $\Delta S_{\text{сол.}}$, поэтому при растворении общее значение ΔS , как правило, увеличивается. Самопроизвольный процесс фазового перехода кристалл — жидкость протекает, когда $\Delta G < 0$ и образующийся при этом раствор остается ненасыщенным.

Когда энтальпийный и энтропийный факторы в уравнении

$$\Delta H = T\Delta S$$

равны, т. е. $\Delta G = 0$, образовавшаяся система находится в равновесном состоянии. Раствор в этом случае будет насыщенным.

При растворении одной жидкости в другой без значительного химического взаимодействия, например толуола в бензоле, переход молекул почти не требует затраты энергии. В этом случае взаимное растворение будет связано только с увеличением энтропии (переход к большему беспорядку).

Если при растворении происходит внедрение неполярных молекул в среду ассоциированного растворителя (что вызывает уменьшение его степени ассоциации) или ассоциированных комплексов компонента в среду неполярного растворителя (что требует затраты энергии на разрыв связей между молекулами в комплексе), то в этих случаях растворение требует значительной затраты энергии и теплового движения может оказаться недостаточным для полного смешения.

Если при растворении между молекулами компонентов происходит образование соединений с выделением энергии, то в этом случае взаимная растворимость увеличивается.

Перечисленные факты объясняют причину того, почему одни жидкости, как например толуол и бензол, взаимно растворимы, другие, как например анилин и вода, ограниченно растворимы.

Растворимость твердых веществ в жидкостях всегда ограничена. При растворении твердых веществ необходима энергия на разрушение кристаллической решетки. Поэтому, как правило, с повышением температуры растворимость твердых веществ повышается. В первом случае (бензол—толуол), как уже указывалось выше, взаимная растворимость определяется только изменением $-\Delta S$.

Во втором же случае растворение возможно только при определенной температуре.

Рассмотрим соотношение энтальпии и энтропии при фазовых переходах воды: кристалл (лед) → жидкость → газ при температуре 273 К и 373 К.

При смешении льда с водой при 273 К связь энтропии и энтальпии рассчитывается, исходя из известного уравнения

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

Изобарный потенциал обеих фаз (лед — вода) при температуре 0°C (273 K) в этой системе равен нулю, т. е. в системе никаких изменений не происходит:

$$\Delta H = T\Delta S$$

Отсюда

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = - \frac{Q_{\text{перехода}}}{T_{\text{перехода}}}$$

Исходя из этого уравнения, можно подсчитать изменение энтропии фазового перехода при любых температурах, зная энтальпию системы при заданной температуре.

Изменение энтропии при испарении для большинства жидкостей при температуре их кипения равно $84\text{--}92\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ (правило Ф. Трутона). Так, например, для воды при переходе ее в парообразное состояние (373°C) по справочным данным

$$\Delta H_{\text{т.г.}} = -241\,835\text{ Дж/моль}; \Delta H_{\text{(ж)}} = -285\,767\text{ Дж},$$

$$\Delta H_{\text{ф. л.}} = -241\,835 - (-285\,767) = 43\,932\text{ (Дж/моль)}, \text{ отсюда}$$

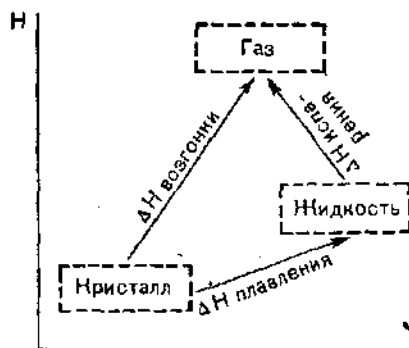
$$\Delta S = \frac{43932}{373} = 117,6\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$$

Правило Ф. Трутона говорит о том, что изменение упорядоченности при переходе из жидкого состояния в газообразное у большинства веществ примерно одинаково. Это правило соблюдается для неассоциированных жидкостей. Изменение энтропии ассоциированных жидкостей выше, чем не ассоциированных, так как требуется определенная затрата энергии на разрыв ассоциированных молекул (частиц).

При сублимации, плавлении и испарении (в тройной точке) одновременно в равновесии находятся кристаллы, жидкость и пар. Изменение энтальпии при этом определяется соотношением:

$$\Delta H_{\text{пл.}} + \Delta H_{\text{исп.}} = \Delta H_{\text{возг.}}$$

В соответствии с законом Г. И. Гесса это объясняется тем, что



количество теплоты, необходимое для испарения массы 1 моль кристалла для непосредственного перехода в газ (пар) или кристалл — жидкость — газ, одинаково (рис. 22).

Зная две из этих величин, можно рассчитать третью.

Разделив уравнение на температуру фазового перехода

$$\frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}} + \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{T_{\text{исп.}}} = \frac{\Delta H_{\text{возг.}}}{T_{\text{возг.}}},$$

Рис. 22. Схема фазовых переходов получаем:

$$\Delta S_{\text{пл.}} + \Delta S_{\text{исп.}} = \Delta S_{\text{возг.}}$$

§ 7. Термический анализ

Для определения равновесия между кристаллическими веществами и жидкой фазой существует несколько физико-химических методов. Наиболее распространен из них термический анализ. Простая разновидность этого метода анализа основана на визуальном (зрительном) наблюдении за раствором. Для раствора известной концентрации устанавливают температуру, при которой появляются кристаллы и при которой они исчезают.

Применяется этот способ для систем из прозрачных компонентов при температурах не слишком высоких и не слишком низких.

Для систем, содержащих вещества непрозрачные или плавящиеся при высоких температурах, используют другой вид метода термического анализа, основанного на наблюдении за изменением температуры системы при равномерном ее охлаждении или нагревании. Изменяют температуру кварцевыми термометрами или термопарами.

В сосуд (тигель) с расплавленным металлом (или другим веществом) погружают термопару (термометр) и при равномерном охлаждении системы записывают температуру через определенные промежутки времени. Пока металл, охлаждаясь, находится в жидком состоянии, температура понижается равномерно. Когда металл охладится до некоторой температуры, начинается кристаллизация, дальнейшее падение температуры прекратится и на кривой появляется горизонтальный участок. Но тигель вместе с металлом все время охлаждается окружающим воздухом. Выделяющаяся при процессе кристаллизации теплота компенсирует потери теплоты при охлаждении. Когда кристаллизация заканчивается, температура опять постепенно понижается.

На оси ординат наносят температуру, а на оси абсцисс — время (рис. 23). Кривые, изображающие зависимость температуры системы от времени при охлаждении, называются кривыми охлаждения.

Кривые *A* и *B* относятся к процессу кристаллизации чистых металлов. Кривые охлаждения смесей имеют более сложную форму.

Так, например, кривая 1 охлаждения расплава с содержанием x компонента *B* показывает, что до температуры, отвечающей t_1 , понижение температуры происходит равномерно. Перегиб в точке t_1 соответствует началу образования кристаллов одного из компонентов, сопровождающееся выделением теплоты.

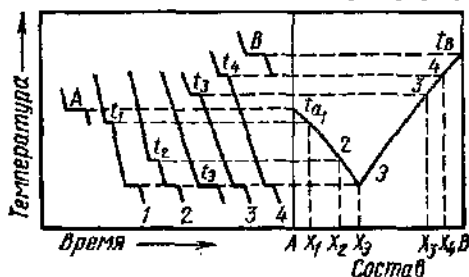


Рис. 23. Построение диаграммы плавкости по кривым охлаждения

Уменьшение наклона кривой связано с уменьшением скорости изменения температуры при образовании кристаллов. Когда происходит кристаллизация обоих компонентов, температура остается постоянной и на кривой охлаждения появляется горизонтальный участок. Аналогичный вид имеют кривые охлаждения расплавов и другого состава (x_2 , x_3 , x_4). Расплав, отвечающий кривой охлаждения α , кристаллизуясь при постоянной температуре, образует, подобно чистым компонентам, плавную кривую охлаждения с горизонтальным участком при температуре кристаллизации.

По кривым охлаждения можно построить диаграмму состояния — графическое изображение зависимости изменения температуры от состава системы, как показано на рисунке 23.

Диаграммы состояния системы позволяют судить о внутренней структуре сплавов, об образовании соединений между компонентами, а также используются для определения рациональных способов выделения отдельных компонентов.

В совершенствовании метода термического анализа важнейшая роль принадлежит работам Н. С. Курнакова. С целью повышения точности измерения он применил дифференциальный регистрирующий пирометр (1903), с помощью которого отсчитывают разность температур исследуемого образца и другого образца, помещенного рядом с ним, с тем же режимом охлаждения, но не подвергающегося превращениям.

Глава IV

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАСТВОРЫ

§ 1. Общая характеристика растворов

Растворами называются твердые, жидкие или газообразные гомогенные (однородные) системы, состоящие из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в довольно широком диапазоне без скачкообразного изменения свойств системы. Наибольшее практическое значение имеют жидкие растворы, в частности те, в которых растворителем служит вода.

Они занимают промежуточное положение между взвешями из разнородных частиц и индивидуальными химическими соединениями.

От простых смесей растворы отличаются тем, что составляющие их молекулы равномерно распределены по всему объему.

В отличие от химических соединений растворы имеют переменный состав и не подчиняются закону кратных отношений.

Процесс растворения является не просто механическим распределением одного вещества в другом, а более сложным процессом, характеризующимся взаимодействием растворенного вещества с растворителем, которое отличается от химического характером и энергией связи частиц. Однако это различие не всегда может быть четко проведено. Так, например, в некоторых случаях процессы растворения сопровождаются такими же тепловыми эффектами, как и обычные химические реакции, а образующиеся вещества в результате взаимодействия растворенного вещества с растворителем, называемые *сольватами*, могут быть выделены из раствора и обладают определенными индивидуальными свойствами.

Следовательно, растворы не только однородные смеси двух или нескольких веществ, но и продуктов их взаимодействия.

Д. И. Менделеев установил в процессе растворения наличие двух одновременно происходящих явлений: физических и химических; охлаждение или разогревание раствора он объяснил перевесом одного из этих явлений. Выделение теплоты при растворении Д. И. Менделеев связывал с химическим взаимодействием между растворяемым веществом и водой. В результате образуются непрочные экзотермические химические соединения, часть которых находится в состоянии диссоциации. Эта теория получила название *гидратной* или *химической теории растворов Менделеева*.

Гидратная теория водных растворов Менделеева показывает, что не существует четкой грани между химическим соединением и раствором.

Гидратная теория Менделеева в свое время вызвала резкую критику со стороны С. Аррениуса и других представителей «физической» теории растворения в воде. Именно поэтому гидратная теория растворов Менделеева долгое время не находила признания.

Все дальнейшее развитие знаний о природе растворов полностью подтвердило гидратную теорию растворов Менделеева, и она получила всеобщее признание.

Н. К. Курнаков доказал существование соединений переменного состава в растворах, что явилось дальнейшим развитием идей Д. И. Менделеева. Н. С. Курнаков и его школа создали физико-химический метод, с помощью которого стало возможным исследование физико-химических свойств системы, ее состава и условий существования. На основе этих зависимостей можно сделать выводы о внутреннем состоянии системы, о происходящих в ней изменениях и т. д.

Если чистые химические вещества реагируют между собой слишком медленно или со взрывом, то в растворах реакции часто протекают сравнительно плавно. Это еще раз подтверждает тот факт, что при растворении вещество претерпевает существенное изменение.

В настоящее время изучение внутреннего строения растворов ведется с помощью новых методов исследования (в частности,

инфракрасной спектроскопии, спектров комбинационного рассеяния и др.).

В случае растворения жидкости в жидкости растворителем обычно считается вещество, взятое в большем количестве. В случае растворов газов или твердых веществ в жидкостях растворителем считается обычно жидкость, а растворенным веществом — растворенный газ или твердое вещество, независимо от их относительного количественного содержания.

Важнейшей характеристикой раствора является его качественный состав (из каких компонентов состоит раствор) и количественный состав (в каких относительных количествах тот или иной компонент содержится в растворе).

Количество растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве раствора, называется *концентрацией раствора*. Если количество растворенного вещества отнесено к определенной массе раствора или растворителя, то концентрация называется *весовой*, если же к объему раствора, то она называется *объемной*. Весовая концентрация растворов обычно выражается в процентах или же характеризуется плотностью раствора. Так, например, 10-процентным раствором хлорида натрия называется такой раствор, в 100 г которого содержится 10 г соли и 90 г воды.

Объемная концентрация выражается *молярностью* или *нормальностью*, если масса растворенного вещества выражена соответственно в молях или грамм-эквивалентах на 1 л раствора. Если в 1 л раствора содержится n моль растворенного вещества, то объемная концентрация равна $C = \frac{n}{V}$. К объемному выражению концентрации относится и *титр*. *Титром* называется концентрация, выраженная числом граммов растворенного вещества, содержащегося в 1 см³ раствора.

В некоторых случаях (при определении состава пара над раствором, понижения точки замерзания и повышения точки кипения раствора) в качестве меры концентрации принимают число молей, содержащихся в 1000 г растворителя (*молярная концентрация — m*).

При рассмотрении свойств растворов более удобным для выявления закономерностей в их свойствах оказывается сопоставление не весовых и объемных количеств компонентов, а их молярных количеств, в частности *молярных долей*.

Молярная доля N_1 растворенного вещества представляет отношение числа молей n_1 растворенного вещества к общему числу молей растворителя n_2 и растворенного вещества. Таким образом, молярная доля растворенного вещества равна:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (1)$$

§ 2. Свойства разбавленных растворов

Взаимно могут растворяться вещества во всех трех агрегатных состояниях и образовывать раствор газа в газе (газовую смесь), раствор жидкости в жидкости, раствор твердого вещества в жидкости, раствор газа в жидкости и т. д.

Подробнее остановимся на теории жидких растворов.

Наиболее изученными являются очень разбавленные растворы, у которых молекулы растворенного вещества разобшены друг от друга большим числом молекул растворителя, и вследствие этого специфические особенности их взаимодействия между собой не проявляются в заметной степени.

На свойства разбавленных растворов влияют в основном два фактора: природа растворителя и растворенного вещества и концентрация. Исходя из этого, растворы обладают следующими характерными свойствами: 1) давление пара раствора ниже давления пара растворителя; 2) растворы замерзают при более низкой температуре, чем их растворители; 3) растворы кипят при более высокой температуре, чем их растворители.

Давление пара разбавленных растворов. Давление насыщенного пара над чистой жидкостью имеет для каждой температуры определенную величину.

Если в жидкости растворено какое-либо вещество, то количество молекул растворителя на границе раствор — пар будет меньше, чем на границе растворитель — газ, и поэтому давление насыщенного пара растворителя над раствором окажется ниже, чем над чистым растворителем (рис. 24). То же относится и к растворенному веществу, если оно летучее.

Понижение (депрессия) давления пара тем больше, чем выше концентрация раствора. Зависимость понижения давления паров от концентрации раствора установлена Ф. М. Раулем (1886): *относительное понижение давления пара растворителя равно отношению числа молей растворенного вещества к сумме молей растворителя и растворенного вещества, т. е.*

$$\frac{p_2^0 - p_2}{p_2^0} = \frac{n_1}{n_2 + n_1}, \quad (2)$$

где p_2^0 — давление пара чистого растворителя; p_2 — давление пара растворителя над раствором; n_1 — число молей растворенного вещества; n_2 — число молей растворителя.

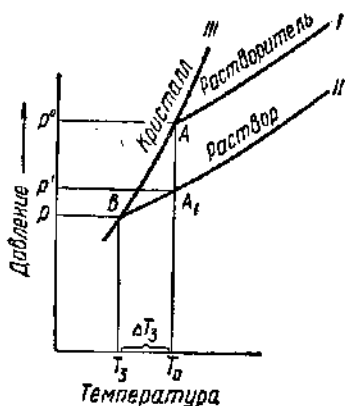


Рис. 24. Связь между понижением давления пара и понижением температуры замерзания

Величина $\frac{p_2^0 - p_2}{p_2^0}$ представляет собой относительное понижение давления пара растворителя, а величину $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$ называют мольной долей растворенного вещества. Принимая это во внимание, закон Рауля можно сформулировать так: *относительное понижение давления пара растворителя равно мольной доле растворенного вещества.*

Для разбавленных растворов, когда n_1 очень мало по сравнению с n_2 , можно пренебречь величиной n_1 , и тогда закон Рауля примет следующий вид:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_1}{n_2} \quad (3)$$

Сделав соответствующие преобразования, а именно вычитая из единицы первую и вторую части уравнения (2), получаем:

$$1 - \frac{p_0 - p}{p_0} = 1 - \frac{n_1}{n_2 + n_1}, \quad \frac{p}{p_0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1}, \quad p_2 = p_2^0 \frac{n_2}{n_2 + n_1},$$

т. е. давление p_2 насыщенного пара растворителя над раствором равно его давлению p_2^0 над чистым растворителем, умноженному на мольную долю $\frac{n_2}{n_2 + n_1}$ растворителя в растворе.

Следует помнить, что закон Рауля применим к разбавленным растворам. Заменяя в уравнении (3) n_1 и n_2 их значениями, соответственно равными $\frac{m}{M}$ и $\frac{m_1}{M_1}$, где m и m_1 — навески растворенного вещества и растворителя, а M и M_1 — их молекулярные массы, получим:

$$\frac{\Delta p}{p^0} = \frac{m M_1}{m_1 M} \quad (4)$$

§ 3. Понижение температуры замерзания растворов

Понижение температуры замерзания растворов в сравнении с чистым растворителем и связь этой величины с концентрацией были открыты М. В. Ломоносовым, который в 1764 г. писал: «Морозы соленого рассола не могут в лед претворить удобно, как одолевают пресную».

Понижение температуры замерзания раствора связано с понижением давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем. Всякая жидкость начинает замерзать при той температуре, при которой она будет иметь такое же давление пара, каково оно над ее льдом. Из рисунка 24 видно, что в точке А давление пара растворителя жидкой воды и льда равны между собой (в этой точке кривые I и III пересекаются). Эта температура и является точкой замерзания чистого растворителя.

Давление пара растворителя над раствором становится равным давлению пара над льдом в точке B , т. е. при более низкой температуре, чем T_0 , и температура T_3 отвечает точке замерзания данного раствора. Из рисунка 24 видно, что всегда $T_3 \ll T_0$ и понижение температуры замерзания $\Delta T_3 = T_0 - T_3$ растет с концентрацией, вместе с увеличением расстояния между кривыми I и II, или

$$\Delta T_3 = E_3 m, \quad (5)$$

где E_3 — коэффициент пропорциональности, называемый криоскопической постоянной растворителя или моляльным понижением температуры замерзания, а m — моляльная концентрация.

Криоскопическая постоянная растворителя показывает понижение температуры замерзания, которое наблюдалось бы для раствора, содержащего на 1000 г растворителя 1 моль растворенного неэлектролита. Из уравнения (5) следует, что при $m = 1$

$$\Delta T_3 = E_3.$$

Криоскопическая постоянная не зависит от концентрации и природы растворенного вещества, а зависит только от природы растворителя.

Криоскопические постоянные в град/моль

Вода	1,86
Бензол	5,1
Нитробензол	6,9
Фенол	7,3
Анилин	5,9

Для E_3 найдено следующее выражение:

$$E_3 = \frac{RT^2}{1000 l}, \quad (6)$$

где l — удельная теплота плавления растворителя; T — абсолютная температура его замерзания.

Если в m_1 г растворителя было растворено n молей вещества, то

$$m = n \frac{1000}{m_1}, \quad \text{но } n = \frac{m^2}{M}, \quad m = \frac{m_2 \cdot 1000}{M m_1},$$

где m_2 — навеска вещества в граммах; M — его молекулярная масса.

Поэтому, подставляя это выражение m в формулу (5), получаем:

$$\Delta T_3 = E_3 \frac{m_2}{M} \frac{1000}{m_1}, \quad (7)$$

откуда

$$M = \frac{E_3 m_2 \cdot 1000}{m_1 \Delta T} \quad (7a)$$

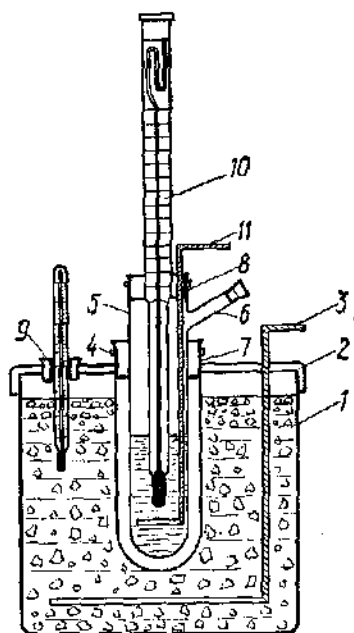


Рис. 25. Прибор для криоскопического определения молекулярных масс:

1 — стакан; 2 — крышка; 3 — мешалка; 4 — «рубашка»; 5 — пробирка; 6 — боковой сток; 7, 8 — пробирки; 10 — термометр Бекмана; 11 — мешалка

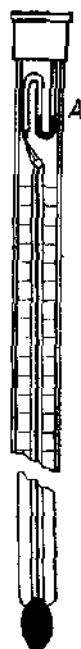


Рис. 26. Термометр Бекмана

Эта формула используется для определения массы 1 *моль* методом криоскопии.

Молекулярную массу криоскопическим методом определяют в приборе, изображенном на рисунке 25. В пробирку 5 вводят отвешенное количество растворителя. В широкий толстостенный стакан 1, снабженный мешалкой 3, помещают охлаждающую смесь из снега (или толченого льда) и поваренной соли. В эту смесь опускают широкую пробирку 4, служащую воздушной «рубашкой» и обеспечивающей более медленное и равномерное понижение температуры в пробирке 5, измеряемое термометром 10.

В описываемом опыте требуется знать не абсолютную температуру замедзания раствора, а лишь понижение последней (т. е. ΔT_z , разность между температурой замедзания чистого растворителя и испытуемого раствора). Для этого применяется термометр Бекмана, с помощью которого возможен отсчет изменения температуры с точностью до $0,005^\circ$ (рис. 26).

Термометр Бекмана с мешалкой 11 помещают в пробирку 5. Постоянно помешивая содержимое пробирки 5 мешалкой, следят

по термометру за понижением температуры и отмечают точку замерзания T_0 чистого растворителя. После этого (по расплавлению кристаллов льда, образовавшихся при замерзании растворителя) через боковую трубку *б* в пробирку *б* вносят навеску исследуемого вещества и растворяют, помешивая раствор. Опыт повторяют с раствором и определяют температуру замерзания раствора T_3 .

В результате опыта получают данные: m_1 — масса растворителя; m_2 — масса растворенного вещества; T_0 — температура замерзания чистого растворителя; T_3 — температура замерзания раствора. Отсюда понижение температуры замерзания:

$$T_0 - T_3 = \Delta T_3.$$

Молекулярная масса растворенного вещества вычисляется по вышеприведенному уравнению (7а).

Разделив уравнение (7а) на уравнение (4) и произведя сокращение, находим:

$$\frac{\Delta T_3 \rho^0}{\Delta p} = \frac{E_3 \cdot 1000}{M}, \quad (76)$$

откуда

$$\Delta T_3 = \frac{\Delta p E_3 \cdot 1000}{\rho^0 M} \quad (7в)$$

Последнее уравнение дает возможность находить температуру замерзания раствора по относительному понижению давления пара растворителя.

Если в уравнении (7в) величину E_3 заменить ее значением из уравнения (6), то получим:

$$\Delta T_3 = \frac{\Delta p R T^2}{\rho^0 M t} \quad (7г)$$

При смешивании соли со снегом или мелко раздробленным льдом происходит образование раствора, сопровождающееся сильным охлаждением вследствие большого поглощения теплоты льдом при его плавлении и солью при ее растворении. Так, например, температура смеси из 29 г хлорида натрия и 100 г льда понижается до $-21,2^\circ\text{C}$, причем из окружающего пространства поглощается 34 кдж на плавление льда и растворение соли. Если взять $143 \text{ г CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 100 г льда, то температура может быть понижена до -55°C . Последняя охлаждающая смесь была впервые получена Т. Е. Ловицем (1793).

Охлаждающие смеси имеют большое практическое применение не только в лабораторной технике, но и в промышленности.

В таблице 15 приводятся некоторые примеры охлаждающих смесей.

Таблица 15

Охлаждающие смеси: соль и вода; соль и снег.

A — число массовых частей соли на 100 массовых частей воды или снега;
 t — температура, которую можно получить для данной смеси.

Смесь: соль и вода

Соль	A	t °C	Соль	A	t °C
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$	85	—4,7	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	250	—12,4
NH_4Cl	30	—5,1	NH_4NO_3	60	—13,6
NaNO_3	75	—5,3	KCNS	150	—23,7
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	110	—8,0			

Смесь: соль и снег

Соль	A	t °C	Соль	A	t °C
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41	—9,0	NaNO_3	59	—18,5
CaCl_2	30	—11,0	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	62	—19
NH_4Cl	25	—15,8	NaCl	33	—21
NH_4NO_3	60	—17,3	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	125	—40,3

На практике применяются еще так называемые антифризы, представляющие собой водный раствор некоторых неорганических солей или спиртов. Из неорганических солей для приготовления антифризов применяют хлориды аммония, натрия, магния, кальция, а также карбонат калия (поташ).

Из спиртов чаще всего используют этиловый спирт, глицерин и этиленгликоль. В зависимости от природы и отношений масс составных частей антифриз не замерзает при температуре от —15 до —55°C и ниже. Применяют антифризы для охлаждения цилиндров автомобильных, тракторных и авиационных двигателей при эксплуатации их в зимнее время, а также для заполнения противопожарных трубопроводов в неотапливаемых помещениях и т. д.

§ 4. Повышение температуры кипения растворов Ю

Так как давление пара раствора всегда меньше давления пара растворителя, то раствор должен кипеть при более высокой температуре, чем растворитель. Для того чтобы раствор кипел, нужно достичь равенства между давлением пара над раствором и атмосферным давлением, а для этого он должен быть нагрет до более высокой температуры.

Если по оси абсцисс откладывать температуру, а по оси ординат — соответствующие этим температурам давления пара, то получаются две кривые (рис. 27), подобные друг другу, но кривая

давления пара чистого растворителя I расположится выше кривой давления пара раствора II .

Повышение температуры кипения $\Delta T_{\text{к.}} = T_{\text{к.}} - T_0$ увеличивается с концентрацией или

$$\Delta T_{\text{к.}} = E_{\text{к.}} m, \quad (8)$$

где $\Delta T_{\text{к.}}$ — повышение температуры кипения; $E_{\text{к.}}$ — коэффициент пропорциональности, называется **эбулиоскопической постоянной** растворителя или молярным повышением температуры кипения.

Эбулиоскопическая постоянная растворителя показывает повышение температуры кипения, которое наблюдалось бы для раствора, содержащего на 1000 г растворителя 1 моль растворенного неэлектролита. Исходя из уравнения (7), когда $m = 1$ моль,

$$\Delta T_{\text{к.}} = E_{\text{к.}} \quad (9)$$

Эбулиоскопическая постоянная не зависит от концентрации и природы растворенного неэлектролита, а зависит только от природы растворителя и имеет размерность **град-моль**.

Численное значение $E_{\text{к.}}$ для некоторых растворителей приводится ниже:

Эбулиоскопические постоянные

Вода	0,5
Этиловый спирт	1,2
Этиловый эфир	2,1
Бензол	2,6
Хлороформ	3,8
Четыреххлористый углерод	5,3

Для $E_{\text{к.}}$ Вант-Гофф получил следующее выражение:

$$E_{\text{к.}} = \frac{RT^2}{1000 l_{\text{исп.}}}, \quad (10)$$

где l — удельная теплота испарения растворителя; T — температура кипения растворителя в К.

Аналогично рассуждая, как и при выводе формулы понижения температуры замерзания, получим следующее выражение:

$$\Delta T_{\text{к.}} = E_{\text{к.}} \frac{1000}{m_1} \frac{m_2}{M}, \quad (11)$$

откуда

$$M = \frac{E_{\text{к.}} m_2 \cdot 1000}{m_1 \Delta T_{\text{к.}}} \quad (11a)$$

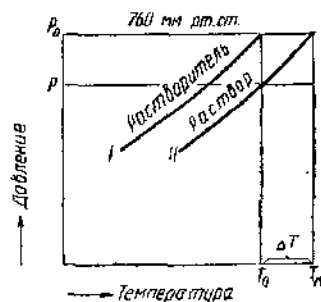


Рис. 27. Связь между понижением давления пара и повышением температуры кипения раствора

Измерив повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя, а также навеску растворителя и навеску растворенного вещества, можно вычислить его молекулярную массу. Такой метод определения молекулярной массы называется *эбулиоскопическим*.

Однако эбулиоскопический метод из-за недостаточной точности и невозможности работать с веществами, разлагающимися при кипении раствора, применяется реже криоскопического метода.

Разделив уравнение (11а) на уравнение (4) и произведя сокращение, находим:

$$\frac{\Delta T_{\kappa} \cdot p^0}{\Delta p} = \frac{E_{\kappa} \cdot 1000}{M}, \quad (11б)$$

откуда

$$\Delta T = \frac{\Delta p E_{\kappa} \cdot 1000}{p^0 M} \quad (11в)$$

Это уравнение дает возможность находить температуру кипения раствора по относительному понижению давления пара растворителя.

Если в уравнении (11 в) величину E_{κ} заменить ее значением из уравнения (10), то получим:

$$\Delta T = \frac{\Delta p R T^2}{p^0 M i_{\text{исп}}}. \quad (11г)$$

§ 5. Осмотическое давление

Если разделить раствор и растворитель при помощи полупроницаемой перегородки (мембраны), пропускающей свободно молекулы растворителя и задерживающей молекулы растворенного вещества, то наблюдается односторонняя диффузия растворителя.

Такого рода диффузия обуславливается тем, что число молекул растворителя в единице объема больше, чем в таком же объеме раствора, так как в растворе часть объема занимают молекулы растворенного вещества. В результате молекулярного движения перемещение молекул растворителя через мембрану из растворителя в раствор преобладает над перемещением их в обратном направлении.

Односторонняя диффузия растворителя к раствору называется *осмосом*, а сила, обуславливающая осмос, отнесенная к единице поверхности полупроницаемой мембраны, называется *осмотическим давлением*.

В результате осмоса и диффузии выравнивается концентрация, причем способы, которыми достигается это выравнивание, принципиально различны. В процессе диффузии равенство концентраций достигается перемещением молекул растворенного вещества, а в случае осмоса — перемещением молекул растворителя.

Механизм осмоса нельзя объяснить только тем, что полупроницаемые мембраны играют роль сита с ячейками, через которые свободно проходят молекулы растворителя, но не проходят молекулы растворенного вещества.

По-видимому, механизм осмоса значительно сложнее. Здесь большую роль играют строение и состав мембраны.

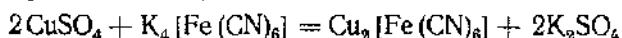
В зависимости от природы мембраны механизм осмоса будет различен. В одних случаях через мембрану свободно проходят только те вещества, которые в ней растворяются, в других случаях мембрана взаимодействует с растворителем, образуя промежуточные непрочные соединения, которые легко распадаются, и, наконец, она может представлять и пористую перегородку с определенными размерами пор.

Все полупроницаемые мембраны можно разделить на три группы. К первой из них относятся ткани животных и растений, такие, как стенки мочевого пузыря, стенки кишечника и др.

Ко второй группе относятся искусственно полученные органические мембраны — пленки из коллодия, желатины, целлофана и др.

Третью группу представляют пленки, изготовленные из неорганических веществ путем реакции обмена, так называемые осадочные мембраны.

Примером таких осадочных мембран является пленка из гексациано-(II) феррата меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, образующаяся при взаимодействии растворов сульфата меди и гексациано-(II) феррата калия (желтой кровяной соли):



Так как пленки из гексациано-(II) феррата меди непрочны, то для опытов с осмосом эту соль осаждают обычно на стенках мелкопористых сосудов. Для этого в такой сосуд из неглазурованного фарфора наливают раствор сульфата меди и затем опускают его на некоторое время в раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Для измерения осмотического давления в сосуд с полупроницаемыми стенками наливают исследуемый раствор и плотно закрывают пробкой, в которую вставлена трубка, соединенная с манометром. Такой прибор для измерения осмотического давления называется **осмометром**.

Осмометр с раствором погружают в сосуд с растворителем (рис. 28). В начале процесса растворитель из наружного сосуда диффундирует в осмометр с большей скоростью, чем из него, поэтому уровень жидкости в трубке осмометра поднимается, что создает в ней гидростатическое давление, которое постепенно

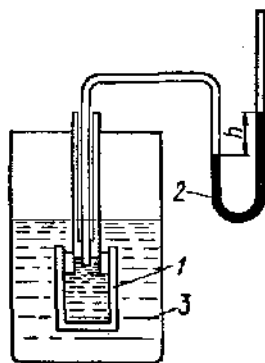


Рис. 28. Схема осмометра:

1 — осмометр; 2 — манометр;
3 — сосуд с растворителем

увеличивается. По мере увеличения гидростатического давления скорости диффузии растворителя в осмометр и из осмометра уравниваются, в результате чего наступает состояние динамического равновесия, подъем жидкости в трубке осмометра прекращается.

Гидростатическое давление, установившееся в результате осмоса, служит мерой осмотического давления.

Измерение осмотического давления при помощи осмометра не всегда возможно с достаточной точностью, так как не существует мембран, способных задерживать все частицы растворенного вещества. Измеряемое значение осмотического давления для одного и того же раствора будет, следовательно, в какой-то мере зависеть от природы мембраны.

Поэтому для измерений осмотического давления часто пользуются косвенными методами, в частности криоскопическим методом. Последний метод, как мы знаем, сводится к измерению понижения температуры замерзания исследуемого раствора.

Осмотическое давление возникает лишь на границе между раствором и растворителем (или раствором другой концентрации), если эта граница образована полупроницаемой перегородкой. Раствор, содержащийся в обыкновенном сосуде, не оказывает на его стенки никакого иного давления, кроме обычного гидростатического. Поэтому осмотическое давление надо рассматривать не как свойство растворенного вещества, или растворителя, или самого раствора, а как свойство системы из растворителя и раствора с полупроницаемой перегородкой между ними.

Осмотическое давление играет большую роль в процессах жизнедеятельности животных и растений. Процессы усвоения пищи, обмена веществ и т. д. тесно связаны с различной проницаемостью тканей для воды и тех или иных растворенных веществ. Типичные клетки образованы из протоплазматических мешочков, наполненных водными растворами разных веществ (клеточный сок), осмотическое давление которых на границе с водой обыкновенно лежит в пределах 4—20 атм. Если эти клетки погружены в воду или в раствор меньшей концентрации, чем их содержимое, то вода проникает в клетки, создавая в них гидростатическое давление, называемое тургором. Это давление создает прочность и устойчивость живых тканей растений и животных. Осмотическое давление играет роль механизма, подающего клеткам питательные растворы и воду; в высоких деревьях они поднимаются на десятки метров вверх от корней, что отвечает осмотическому давлению в несколько десятков атмосфер.

Если клетка погружена в раствор более концентрированный, чем ее содержимое, то вода выходит из протоплазматического мешочка, который при этом сморщивается. Это явление называется плазмолизом.

Явлением осмоса объясняется то, что большинство растений не может расти на солончаковых почвах, осмотическое давление

которых достигает 12—13 атм, в то время как в тканях корневой системы растений оно равняется 2—4 атм.

У высших животных осмотическое давление в разных органах и тканях приблизительно одинаково и устойчиво сохраняет величину около 8 атм. Изменение его быстро устраняется регулировочными механизмами: изменением количества и состава выделяемых слюны, мочи и количеством выдыхаемых водяных паров. Чувство жажды от соленой пищи вызывается потребностью восстановить нормальное осмотическое давление введением воды после того, как оно было повышено солью. Этим же объясняется действие больших доз солей как слабительного: в кишечнике создается повышенное осмотическое давление, что увеличивает всасывание воды, разжижающей его содержимое.

Исследования показали, что осмотическое давление красных кровяных телец многих животных равно осмотическому давлению раствора, содержащего 0,9% хлорида натрия. Все так называемые «физиологические» растворы имеют осмотическое давление, равное осмотическому давлению раствора, содержащего 0,9% NaCl. Растворы, имеющие одинаковое осмотическое давление, называются *изотоническими*.

Если кровяные тельца погружены в раствор с меньшим осмотическим давлением, чем их собственное, то в них проникает вода, растягивает оболочку и частично разрушает ее. В результате гемоглобин выступает наружу и окрашивает раствор. Это явление называется *гемолизом*.

Раствор, обладающий большим осмотическим давлением, по сравнению с данным, называется *гипертоническим*, а меньшим — *гипотоническим*.

§ 6. Закон Вант-Гоффа для осмотического давления

Изучая результаты опытов П. Ф. Прейфера по измерению осмотического давления растворов, Я. Г. Вант-Гофф (1886) сделал заключение, что между состоянием вещества в растворе и газовым состоянием того же вещества существует аналогия, причем она носит не только качественный (односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку), но и количественный характер.

Осмотическое давление раствора на границе раствор — растворитель равно тому газовому давлению, которое было бы, если бы растворенное вещество находилось в газообразном состоянии и занимало бы объем раствора при той же температуре (закон Вант-Гоффа):

$$p_{\text{осм.}} V = nRT, \quad (12)$$

где $p_{\text{осм.}}$ — осмотическое давление в н/м²; V — объем раствора в м³.

Из уравнения (12)

$$p_{\text{осм.}} = \frac{n}{V} RT = CRT, \quad (12a)$$

так как $\frac{n}{V} = C$, если объем взять в м^3 , а универсальную газовую постоянную $R = 8,314 \text{ Дж/(моль К)}$.

Из уравнения (12 а) следует, что осмотическое давление пропорционально молярной концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре.

В таблицах 16 и 17 приведены опытные данные о зависимости осмотического давления от концентрации и температуры. Из данных таблицы 17 следует, что уравнение (12) применимо только к разбавленным растворам и что отклонения осмотического давления от вычисленного по уравнению Менделеева — Клайперона меньше, если в него подставить вместо молярной моляльную концентрацию:

$$p_{\text{осм.}} = mRT \quad (126)$$

Таблица 16

Осмотическое давление растворов сахарозы различной концентрации при 20° С

Моле на 1000 г воды	Моле на 1 л раствора	$p \cdot 10^{-5}$ в н/м^2	$\frac{p}{m} \cdot 10^{-5}$	$\frac{p}{c} \cdot 10^{-5}$
0,1	0,0982	2,63	26,3	26,8
0,2	0,191	5,13	25,7	26,8
0,3	0,281	7,70	25,7	27,9
0,4	0,368	10,27	25,5	28,3
0,5	0,452	12,92	25,8	28,6
0,6	0,532	15,6	26,0	29,3
0,7	0,609	18,36	26,2	30,1
0,8	0,684	21,17	26,4	30,9
0,9	0,756	24,0	26,4	31,8
1,0	0,824	26,92	26,9	32,6

Таблица 17

Осмотическое давление 1-процентного раствора сахарозы ($C = 0,029 \text{ М}$)

t в °С	T в К	$p \cdot 10^{-5}$ в н/м^2	$\frac{p}{T}$
6,8	280,0	0,567	202
13,7	286,9	0,700	244
14,2	287,4	0,679	236
15,5	288,7	0,693	242
22,0	295,2	0,729	247
32,0	305,2	0,725	237
36,0	309,2	0,756	244

Согласно закону Вант-Гоффа молярный раствор неэлектролитов при 0° С имеет осмотическое давление, равное $22,7 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$.

$$p_{\text{осм.}} = \frac{1000}{1} \cdot 8,314 \cdot 273 = 22,7 \cdot 10^5 (\text{н/м}^2)$$

Закон Я. Г. Вант-Гоффа применим только к разбавленным «идеальным» растворам, в которых взаимодействие между молекулами растворенного вещества бесконечно мало.

Из закона Вант-Гоффа (уравнение 12 б) следует, что осмотическое давление при данной температуре пропорционально концентрации раствора, т. е.

$$p_{\text{осм.}} = K m,$$

где $K = RT$.

Известно также, что понижение температуры замерзания раствора также пропорционально его концентрации, т. е.

$$\Delta T_{\text{з.}} = E_{\text{з.}} m$$

Отсюда следует, что между осмотическим давлением раствора и понижением температуры его замерзания имеется прямая зависимость, которую можно выразить равенством:

$$\frac{p_{\text{осм.},1}}{p_{\text{осм.},2}} = \frac{\Delta T_{\text{з.},1}}{\Delta T_{\text{з.},2}}, \quad (13)$$

где $p_{\text{осм.},1}$ и $\Delta T_{\text{з.},1}$ — осмотическое давление и понижение температуры замерзания первого раствора, а $p_{\text{осм.},2}$ и $\Delta T_{\text{з.},2}$ — осмотическое давление и понижение температуры замерзания второго раствора.

Из равенства (13) вытекает, что *осмотические давления двух растворов при одинаковой температуре относятся между собой как понижения температур их замерзания.*

Так как молярный раствор при 0°C обладает осмотическим давлением, равным $22,7 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$, а моляльный водный раствор имеет понижение температуры замерзания, равное $-1,86^\circ \text{C}$, то, пользуясь уравнением (13) для очень разбавленных растворов, можем записать соотношение:

$$\frac{p_{\text{осм.}}}{22,7 \cdot 10^5} = \frac{\Delta T_{\text{з.}}}{1,86},$$

откуда

$$p_{\text{осм.}} = \frac{22,7 \cdot 10^5}{1,86} \Delta T_{\text{з.}}$$

или после сокращения:

$$p_{\text{осм.}} = 12,204 \cdot 10^5 \Delta T_{\text{з.}}$$

Зная осмотическое давление раствора p^0 при 0°C (T^0), можно найти его давление $p_{\text{осм.}}$ при любой температуре T , исходя из закона Гей-Люссака:

$$p_{\text{осм.}} = p_{\text{осм.}}^0 \frac{T}{T^0} \quad (14)$$

Как видно из уравнений (2), (5), (8) и (12), свойства разбавленных растворов: понижение пара растворителя над раствором,

понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения и осмотическое давление — пропорциональны весовой концентрации растворенного вещества. Поэтому эти уравнения можно объединить. Так, например, понижение температуры замерзания можно вычислить по относительному понижению давления пара (уравнение 7в), осмотическое давление — по понижению температуры замерзания (уравнение 13) или по понижению давления пара, для чего необходимо решить уравнения (4) и (126) относительно $p_{\text{осм}}$.

Так как $m = \frac{m_2}{M} \cdot \frac{1000}{m_1}$, то уравнение (126) примет вид:

$$p_{\text{осм}} = \frac{m_2}{M} \cdot \frac{1000}{m_1} RT$$

Разделив это выражение для $p_{\text{осм}}$ на уравнение (4), получим:

$$p_{\text{осм}} = \frac{1000 \Delta p RT}{M_1 p^0}, \quad (15)$$

где M_1 — молярная масса растворителя.

§ 7. Бинарные растворы жидких летучих веществ

Рассмотрим соотношение между различными свойствами растворов и их составом. Наиболее простая зависимость свойств раствора от его качественного и количественного состава будет, когда между молекулами компонентов не происходит химических взаимодействий, когда компоненты раствора в свободном состоянии мало отличаются между собой по свойствам и молекулы их достаточно близки по составу, размеру и структуре. Примером таких жидкостей будет служить бензол и толуол. Образование растворов из подобных жидкостей не сопровождается ни тепловым эффектом, ни изменением объема.

Если растворы образованы из компонентов, не обладающих сходными свойствами, то молекулы их попадают в условия, отличные от условий существования в чистом компоненте, и вследствие этого будут обладать иными свойствами.

Нередко при этом молекулы разноименных жидкостей образуют соединения. Образованные соединения могут иметь постоянный состав и обладать сравнительной устойчивостью. Чаще всего происходит образование нестойких комплексов с переменным составом, таких, например, как гидраты ионов. Иногда происходит распад комплексов, содержащихся в чистых компонентах, и диссоциация молекул компонентов на ионы.

Взаимодействие между молекулами в растворах вызывается обычно молекулярными силами в случае, когда они обладают полярной структурой, или образованием водородной связи, или различием химического характера компонентов (кислотной или основной).

Результатом такого взаимодействия является выделение или поглощение теплоты и изменение объема при растворении.

Из различных свойств растворов рассмотрим в основном давление насыщенного пара.

§ 8. Давление пара над жидкой смесью

Соотношение между компонентами жидкой смеси (за исключением немногих случаев) отличается от соотношения между компонентами пара над ней, что было установлено Д. П. Коноваловым (1881).

Различают три вида бинарных жидких смесей: 1) когда их компоненты друг в друге нерастворимы; 2) когда они растворимы в любых отношениях (неограниченно смешиваются) и 3) когда они ограничено смешиваются. Общим для любых жидких смесей является следующее положение: давление пара над всякой жидкой смесью равно сумме парциальных давлений ее составных частей:

$$p = p_1 + p_2, \quad (16)$$

где p — давление пара смеси; p_1 и p_2 — парциальные давления паров первой и второй жидкостей. Исходя из уравнения Менделеева — Клайперона:

$$p_1 V = n_1 RT \text{ и } p_2 V = n_2 RT,$$

можно вывести соотношение:

$$n_1 : n_2 = p_1 : p_2,$$

т. е. моли составных веществ в паре относятся как их парциальные давления. Отношение молей может быть заменено равным ему отношением $N_1 : N_2$ молярных долей в паре.

При взаимном растворении двух жидкостей, обладающих близкими свойствами (строение молекул, молекулярная масса, полярность, поверхностное натяжение и др.), силы притяжения между молекулами одной жидкости почти равны силам притяжения между разнородными молекулами.

Образование в этом случае смеси при любых соотношениях между компонентами не сопровождается изменением объема и тепловым эффектом. Испарение молекул, находящихся в растворе, будет одинаково с испарением чистой жидкости. Для каждой составной части раствора число молекул, покидающих жидкую фазу в единицу времени, будет меньше, чем для чистого вещества, так как в единице объема раствора молекул данного вещества меньше, чем в единице чистой жидкости. Такие системы называются *идеальными*.

Близко к идеальным растворам примыкают смеси жидкостей: бензол и толуол, дибромэтан и дибромпропан, гексан и гептан, бензол и хлорбензол, жидкий азот и жидкий кислород.

Парциальное давление пара данного вещества над раствором равно произведению молярной доли этого вещества в растворе на

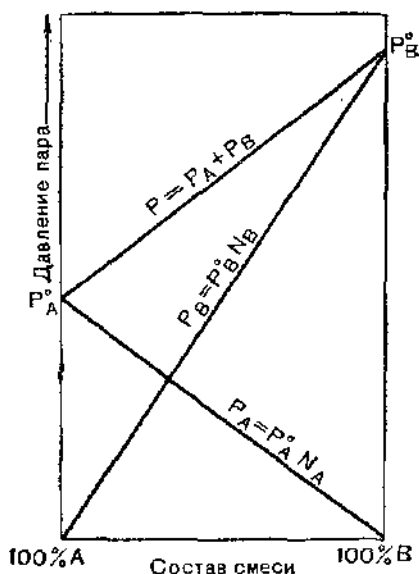


Рис. 29. Диаграмма состав — давление пара идеального раствора

давление пара, которую имеет это вещество в чистом состоянии при той же температуре (закон идеального раствора, или закон Ф. М. Рауля, 1886). Если парциальное давление пара данного вещества над раствором обозначить через p , давление пара этого вещества в чистом состоянии — через p^0 , а мольную долю в растворе — через N_i , то закон Рауля можно выразить уравнением:

$$p = p^0 N_i \quad (17)$$

Общее давление пара над смесью вещества А и В равно:

$$p = p_A + p_B = p_A^0 N_A + p_B^0 N_B \quad (18)$$

Зависимость парциальных и общих давлений паров смеси от состава смеси представ-

лена на рисунке 29, где на оси ординат отложено давление паров, а на оси абсцисс — состав смеси в молярных процентах. При этом по оси абсцисс содержание одного вещества А в смеси убывает слева направо от 100 до 0%, а содержание второго вещества В одновременно в том же направлении увеличивается от 0 до 100%. Все промежуточные точки дают возможные смеси веществ А и В. Из рисунка видно, что при каждом определенном составе общее давление пара равняется сумме парциальных давлений. Общее давление изменяется от величины давления пара одной жидкости p_A^0 до величины давления пара второй жидкости p_B^0 .

В идеальных системах между давлением паров и составом жидкости существует простая линейная зависимость.

Если взаимодействие между молекулами одной жидкости не равно взаимодействию между разнородными молекулами, тогда процесс образования раствора сопровождается изменением объема и выделением или поглощением теплоты. В таких системах наблюдается отклонение от линейной зависимости между давлением паров и составом.

В тех случаях, когда взаимодействие между молекулами одной жидкости меньше взаимодействия разнородных молекул, процесс образования раствора сопровождается уменьшением объема и выделением теплоты, повышается способность к образованию химического соединения, что повышает растворимость. Вместе с тем давление пара понижается. В этом случае говорят об отрицатель-

ном отклонении от линейной зависимости (рис. 30, а). Примером такой системы может служить: ацетон + хлороформ.

В тех случаях, когда взаимодействие между молекулами одной жидкости больше взаимодействия разнородных молекул, процесс растворения протекает с увеличением объема и поглощением теплоты. Одинаковые молекулы могут ассоциировать. Это приводит к понижению растворимости по сравнению с идеальной. Увеличивается летучесть. Давление пара при этом же составе оказывается больше, чем у идеального раствора. В этом случае говорят о положительном отклонении от линейной зависимости (рис. 30, б). Примером такой системы может служить система: ацетон + сероуглерод.

Так как давления паров чистых компонентов, из которых состоит раствор, как правило, не равны, то состав жидкой фазы, выраженный в молярных долях или молярных процентах при заданной температуре, будет отличаться от состава пара. В составе пара доля более летучего компонента будет выше, чем в растворе. Состав пара над идеальной системой в зависимости от состава жидкости легко рассчитать из уравнения (17). Поэтому, если по оси абсцисс отложить состав пара, а по оси ординат — давление пара, на графике для идеальных смесей получим кривую p_A^0 / p_B^0 или линию «пар» (рис. 31, а). Кривая p_A^0 / p_B^0 выражает зависимость давления пара над раствором от состава жидкости и называется линией «жидкости». График функционально связывает состав жидкости и состав пара. Так, если состав жидкости соответствует точке l , то состав пара в этом случае соответствует точке f .

Горизонтальная линия lf , связывающая состав жидкости и пара, называется линией связи. Из диаграммы видно, что в идеальных системах состав пара отличается от состава жидкости.

Зависимость давления пара от состава жидкости и состава пара для систем с значительным отрицательным и положительным отклонениями показана на рисунке 32, а и 33, а.

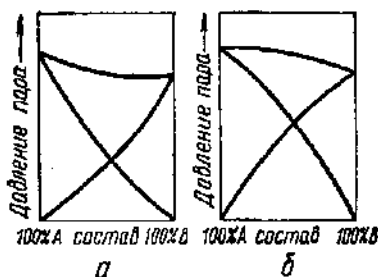


Рис. 30. Диаграммы состав — давление пара

а — в системе с отрицательным отклонением от линейной зависимости; б — в системе с положительным отклонением от линейной зависимости

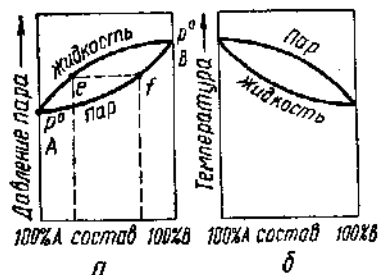


Рис. 31. Диаграммы состав — давление пара (а) и состав — температура (б).

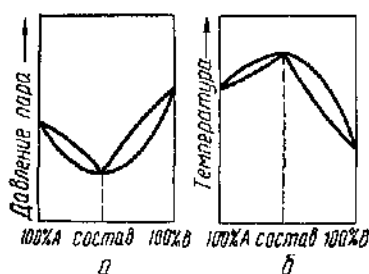


Рис. 32. Диаграммы состав — давление пара (а) и состав — температура (б). Отрицательное отклонение от линейной зависимости с минимумом давления пара

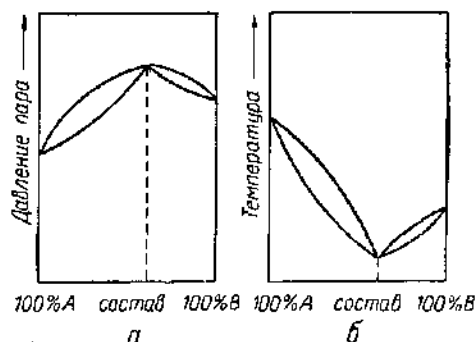


Рис. 33. Диаграммы состав — давление пара (а) и состав — температура (б). Положительное отклонение от линейной зависимости с максимумом давления пара

Если отклонение давления пара от линейной зависимости велико, то при отрицательном отклонении на изотермах появляется минимум (рис. 32, а), а при положительном отклонении — максимум (рис. 33, а).

В точке минимума жидкость и пар имеют одинаковый состав. Поэтому состав такого раствора не изменяется при перегонке, и он отгоняется, как чистая жидкость, при постоянной температуре. Раствор такого состава называют *постоянно кипящим*, или *азеотропным*. К азеотропным растворам относятся, например, соляная кислота, водные растворы азотной или серной кислот, этилового спирта и др.

В таблице 18 приведены для примера некоторые азеотропные растворы.

Д. П. Коновалов, изучавший жидкие растворы, установил, что *насыщенный пар богаче по сравнению с раствором тем компонентом, добавление которого к системе приводит к повышению давления пара* (первый закон Коновалова, 1881). Первый закон Коновалова, как видно из диаграмм (рис. 31, 32), справедлив для всех жидких систем.

Обычно жидкости перегоняют при постоянном давлении. В связи с этим рассмотрим зависимость температуры кипения смесей от состава раствора и состава пара.

Известно, что температура кипения жидкости зависит от ее летучести. Чем выше давление насыщенного пара, тем ниже температура ее кипения.

На диаграммах, изображающих зависимость температуры кипения от состава, обычно принято строить две кривые, одна из которых является функцией температуры кипения от состава жидкости (линия жидкости), а вторая — функцией температуры кипения от

состава пара (линия пара). Кривой жидкости является нижняя кривая, а кривой пара — верхняя кривая (рис. 31,б; 33,б).

Азеотропный раствор, обладая минимальным давлением паров, кипит при более высокой температуре, чем какой-либо другой раствор любого другого состава. Например, раствор ацетона и хлороформа является азеотропным, когда в нем содержится 79,5 молярных процентов хлороформа с максимумом температуры кипения 64,5° С.

В точке максимума давления паров жидкость и пар также имеют одинаковый состав. Раствор такого состава, обладая максимальным давлением паров, будет кипеть при более низкой температуре, чем какой-либо раствор другого состава. Этот раствор также является азеотропным. Например, раствор ацетона и сероуглерода будет являться азеотропным при содержании 34 молярных процентов ацетона с минимумом температуры кипения 39,25° С.

Таблица 18

Некоторые азеотропные растворы

Растворы	Температура кипения в °С			Содержание первого вещества в азеотропном растворе в %
	первого вещества А	второго вещества В	азеотропного раствора	
Растворы с максимумом на кривой кипения				
Хлороформ + ацетон	61,2	56,25	64,5	79,5
Вода + азотная кислота	100	86	120,5	32
Вода + хлороводород	100	—85	108,5	79,76
Диметиловый эфир + хлороводород	—23,65	—84	—1,5	40
Растворы с минимумом на кривой кипения				
Вода + этиловый спирт	100	78,3	78,13	4,43
Этиловый спирт + бензол	78,3	80,2	68,24	32,37
Этиловый спирт + хлороформ	78,3	61,16	59,4	7,0
Сероуглерод + ацетон	46,25	56,25	39,25	66

Таким образом, минимум на кривой давления пара отвечает максимуму на кривой температуры кипения (рис. 32,б), а максимум на кривой давления пара отвечает минимуму на кривой температуры кипения (рис. 33, б). Так как этим точкам соответствуют постоянно кипящие (азеотропные) растворы с одинаковым составом жидкости и пара, то следует, что в точках минимального и максимального давления пара состав жидкости совпадает с составом пара (второй закон Коновалова, 1881).

§ 9. Перегонка смеси жидкостей

На разности температур кипения жидкостей основано выделение их из смеси. В соответствии с первым законом Коновалова имеем, что при перегонке смеси жидкостей:

а) первые порции дистиллята (отгона) содержат большее количество низкокипящей жидкости (имеющей большее давление паров);

б) остаток в перегонном сосуде все более и более обогащается высококипящей жидкостью;

в) температура кипения смеси жидкости повышается.

Путем перегонки жидкие смеси можно разделить на чистые компоненты или один из компонентов и азеотропный раствор. Так, например, система вода — этиловый спирт обладает минимумом температуры кипения $78,13^{\circ}\text{C}$ при составе 95,57% спирта (при кипении под атмосферным давлением). Из раствора вода — этиловый спирт, содержащего большое количество этилового спирта, при дистилляции с последующей конденсацией выделяется не чистый спирт, а азеотропный раствор, содержащий 95,57% спирта и 4,43% воды с минимумом температуры кипения $78,13^{\circ}\text{C}$. После отгона азеотропного раствора в перегонном сосуде остается вода.

Система вода — спирт относится к системам с положительным отклонением от линейной зависимости. Если взять систему с отрицательным отклонением от линейной зависимости, например соляную кислоту, то и здесь нельзя произвести разделение раствора на чистые компоненты. Хотя вода при атмосферном давлении кипит при 100°C , а хлороводород при -85°C , раствор, содержащий 20,24% хлороводорода, кипит при $108,5^{\circ}\text{C}$. Любой раствор, содержащий меньше 20,24% хлороводорода, может быть разделен дистилляцией на постоянно кипящую смесь с содержанием 20,24% хлороводорода и остаток из чистой воды, но ни растворы, более богатые хлороводородом, ни чистый хлороводород не могут быть выделены из него таким путем. Наоборот, любой раствор, содержащий больше 20,24% хлороводорода, может быть разделен на азеотропную смесь и чистый хлороводород (если достигнута температура -85°C). При перегонке раствора первоначально выделяется один из компонентов (более летучий) в концентрированном виде. В дальнейшем концентрация выделяющегося компонента уменьшается. Поэтому на практике процесс разделения смеси жидкости производится путем отбора дистиллята, кипящего в различных интервалах температур, в различные приемники. Этот процесс разделения получил название *дробной или фракционной перегонки*. Жидкость, отобранная в один из приемников в определенном интервале температур, называется *фракцией*.

Путем ряда повторных фракционных перегонки можно практически нацело разделить жидкости, входящие в состав раствора. Такой процесс разделения называется *ректификацией*. Для осуществления ректификации применяют ректификационную колонку (дефлегматор), присоединяемую к колбе. Простей-

шим примером дефлегматора служит лабораторный шариковый дефлегматор (рис. 34), охлаждаемый снаружи воздухом. Пар, образующийся при кипении раствора в колбе, поднимаясь вверх по трубке 1, попадает в шарообразное расширение 2. Здесь пар охлаждается благодаря довольно большой поверхности, а также за счет расширения паров. В месте прохода 1 в 2 находится стеклянный шарик, который, поднимаясь, пропускает пар, но задерживает образовавшийся в расширении конденсат. Поэтому в расширенной части 2 в течение всего времени перегонки находится слой жидкости. Однако жидкость не может подняться выше боковой трубки 3; избыток ее будет стекать обратно в колбу. Через слой конденсата все время прорывается пар. Так как пар имеет более высокую температуру, чем конденсат, то естественно, что конденсат, соприкасающийся с паром, нагревается и кипит. Температура его кипения ниже температуры кипения конденсата в колбе. Конденсат, находящийся в расширении 2, представляет собой смесь компонентов, из которых более летучие вследствие нагревания проходящими парами испаряются и увлекаются вверх во второе расширение 4. В расширениях 4 и 5 происходят аналогичные процессы, причем в каждое последующее расширение переходят в виде паров все более летучие компоненты. Пар, обогащенный наиболее летучей (легкокипящей) жидкостью, уходит в отводную трубку 6.

В промышленных условиях применяются более сложные ректификационные колонны. Однако принцип их действия аналогич-

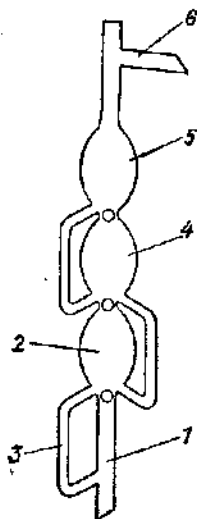


Рис. 34. Дефлегматор

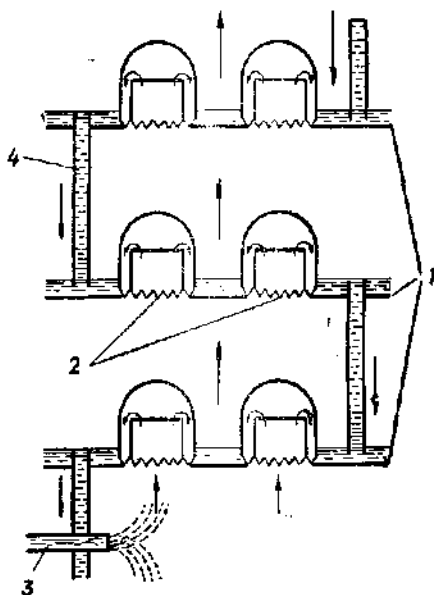


Рис. 35. Схема устройства тарелочек ректификационной колонны

чен таковому в вышеописанном дефлегматоре. Наиболее распространенным типом ректификационных колонн является тарельчатая колонна. Эта колонна имеет большое количество горизонтальных перегородок, так называемых тарелок с отверстиями. На рисунке 35 представлена схема устройства тарелок 1 ректификационной колонны. Количество отверстий (патрубков) 2 с колпачками на тарелке достигает нескольких десятков. Поступающая на дистилляцию смесь, предварительно подогретая, подается через отверстие 3. Компоненты с низкой температурой кипения через отверстия тарелок поднимаются в верхнюю часть колонны, постепенно охлаждаются. При этом часть менее летучего компонента конденсируется в жидкость и в жидком состоянии задерживается на той или иной тарелке, а часть более летучих компонентов переходит из жидкости в пар. Уровень жидкости постоянный, так как избыток ее стекает через переточную трубку 4 на нижележащую тарелку.

Идущие снизу пары, пробулькивая через жидкость на тарелке, входят в соприкосновение с ней. При этом пары охлаждаются, а жидкость несколько нагревается. Наименее летучие компоненты, содержащиеся в парах, конденсируются и остаются на тарелке, а более летучие компоненты проходят выше. В результате пар, проходящий через отверстия тарелок вверх, оказывается обогащенным более летучим компонентом. Многократно повторяясь на ряде тарелок, процесс ректификации приводит к разделению раствора на фракции с определенными интервалами температур кипения. В промышленности такой способ разделения растворов используется не только при разделении смеси, состоящей из двух летучих жидкостей, но и при разделении нескольких летучих жидкостей, например нефти.

§ 10. Давление пара частично смешивающихся и несмешивающихся жидкостей

Кроме приведенных выше бинарных жидких смесей с неограниченной взаимной растворимостью, широко распространены и такие, в которых смешение может происходить лишь в определенных пределах, что связано с температурой. Например, если смешивать анилин и воду, то при отстаивании смеси образуются два слоя: верхний, состоящий из воды, насыщенной анилином, и нижний — из анилина, насыщенного водой. Оба слоя при разных температурах имеют следующий состав:

Температура в °С . . .	20	60	100	140	160	168
Анилиновый слой, 1 г воды в 100 г раствора . . .	5,0	5,8	8,5	11,9	28,8	51,4
Водяной слой, 1 г анилина в 100 г раствора . . .	3,1	3,8	7,2	10,5	24,9	48,6

Таким образом, с повышением температуры анилиновый слой постепенно обогащается водой, а водный слой — анилином. Разница в составе обоих слоев при этом уменьшается, и при температу-

ре 168° С состав обоих слоев становится одинаковым (51,4% воды и 48,6% анилина). Ниже этой температуры (168° С) наблюдается ограниченная взаимная растворимость анилина в воде, а выше — неограниченная. Температура, при которой ограниченная растворимость переходит в неограниченную, называется критической температурой растворения, которая была открыта русским ученым В. Ф. Алексеевым (1852—1919).

Зависимость концентраций обоих слоев от температуры можно изобразить графически. Для этого на оси абсцисс откладывают температуру, а на оси ординат — процентное содержание анилина в смеси. Получается кривая, изображенная на рисунке 36. Верхняя часть кривой показывает содержание воды в анилиновом слое, а нижняя — содержание анилина в водном слое. Обе кривые сливаются в точке, отвечающей критической температуре растворения. Если температура и общий состав смеси отвечают точкам, лежащим вне кривой, то смесь однородна.

В ограниченно растворяющихся смесях фенола и воды, сероуглерода и метилового спирта критическая температура достигается также повышением температуры. В некоторых же случаях, наоборот, растворимость уменьшается с нагреванием. Примером может служить смесь коллидина (триметилпиридина $C_5H_2(CH_3)_3N$) с водой (рис. 37) с нижней критической температурой 5,7° С, когда оба слоя одинаковы по составу, т. е. жидкость однородна и содержит 17,2% коллидина и 82,8% воды.

Другими примерами жидких смесей, обладающих нижней критической температурой, служат смеси триметиламина и воды (12,5° С), метилпиперидина и воды (48° С).

Наличие смесей как с верхней, так и с нижней критическими точками привело к предположению о существовании смесей, изучение которых в достаточно широком температурном интервале должны обнаружить обе критические точки. Такими смесями оказались, например, смеси: никотин — вода и глицерин — *m*-толуидин.

В смесях никотина с водой нижняя критическая температура равна 60,8° С и верхняя — 208° С (рис. 38). Первой отвечает 29%, а второй — 32% никотина.

Можно предположить, что кривая растворимости для любой пары ограниченно растворимых жидкостей должна быть замкнутой. Тогда отсутствие нижней критической точки можно объяснить кристаллизацией одного из компонентов, а отсутствие верхней крити-

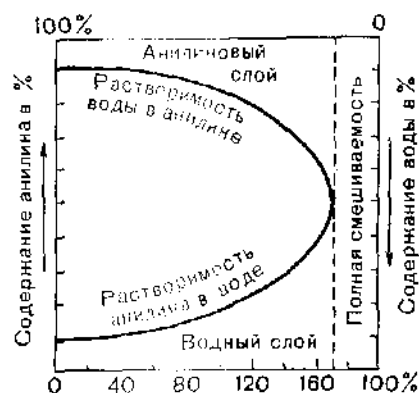


Рис. 36. Взаимная растворимость анилина и воды

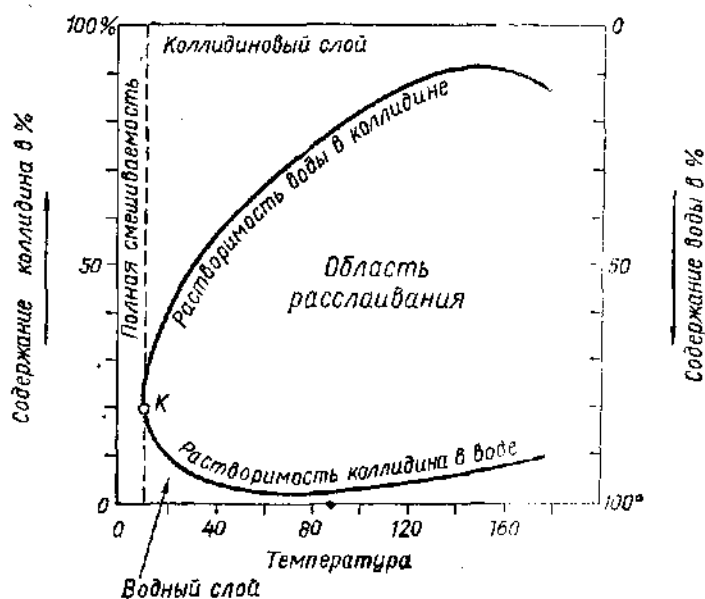


Рис. 37. Взаимная растворимость коллидина и воды

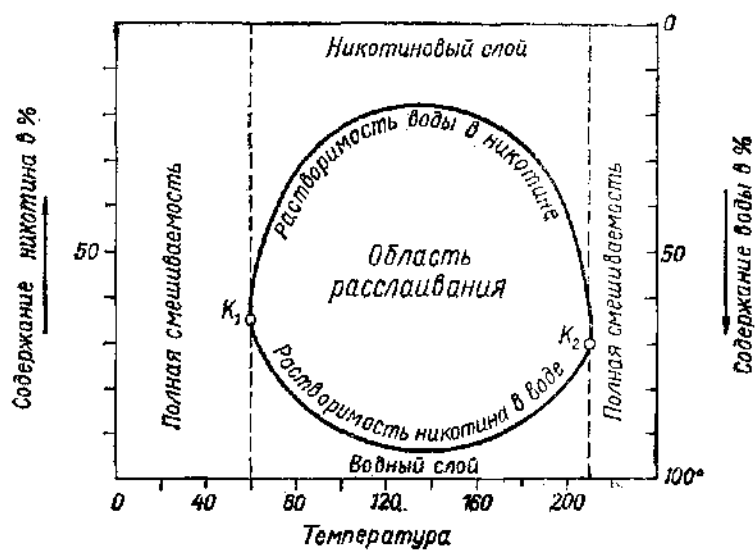


Рис. 38. Взаимная растворимость никотина и воды

ческой точки — кипением или же достижением критической точки равновесия жидкость — пар. Если интервал между этой точкой и точкой затвердевания невелик, то возможно отсутствие критических точек растворения. Примером может служить смесь воды с диэтиловым эфиром: при $t = -3,83^\circ \text{C}$ начинается кристаллизация и водный слой исчезает; при $t = 201^\circ \text{C}$ исчезает эфирный слой, так как достигается критическая точка для этой фазы.

Как показал еще Д. П. Коновалов, в подобных расслаивающихся системах оба жидких слоя при равновесии обладают одинаковым давлением насыщенного пара, причем наибольшим по сравнению с любыми другими гомогенными растворами в этой системе, и наиболее низкой температурой кипения. Поэтому при достижении температуры перегонки обе жидкости испаряются при одной и той же постоянной температуре кипения обеих фаз, пока одна из них не отгонится целиком. При дальнейшей перегонке температура будет повышаться. Для оставшегося раствора применимы законы систем с полным смешением.

Рассмотрим давление паров двух жидкостей, взаимно не смешивающихся и не влияющих друг на друга химически. Например, бензол и вода. Смесь таких жидкостей состоит из двух слоев. Испарение одного из этих слоев не влияет на испарение другого. Поэтому если жидкости взаимно нерастворимы, то при любом составе смеси парциальное давление каждого из компонентов в смеси равно их давлению пара в чистом состоянии при той же температуре:

$$p_1 = p_1^0 \text{ и } p_2 = p_2^0, \quad (19)$$

следовательно,

$$p = p_1^0 + p_2^0,$$

где p — давление пара смеси; p_1^0 и p_2^0 — давление паров первой и второй жидкостей в чистом состоянии. Так как p всегда больше, чем p_1^0 или p_2^0 , то система из двух несмешивающихся жидкостей закипает при температуре более низкой, чем температура кипения ее составных частей, взятых отдельно. Так, чистый бензол кипит при $80,2^\circ \text{C}$, а вода — при 100°C , тогда как смесь их произвольного состава кипит при $69,2^\circ \text{C}$. При этой температуре давление пара бензола $p_1^0 = 71\,316 \text{ н/м}^2$ и давление пара воды $p_2^0 = 29\,993 \text{ н/м}^2$; давление пара смеси равно: $p_1^0 + p_2^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$. Кипение начинается тогда, когда сумма давлений паров обеих жидкостей станет равной атмосферному давлению.

Согласно уравнению (19) состав пара над такой смесью определяется соотношением:

$$n_1 : n_2 = p_1^0 : p_2^0 \quad (20)$$

Пользуясь этим соотношением, в технике применяют перегонку в струе водяного пара. При этом кипение происходит при более низкой температуре, а выход пара будет тем больше, чем выше молекулярная масса перегоняемого компонента и чем ниже температура его кипения при данном давлении.

Таблица 19

Перегонка некоторых веществ с водяным паром

Вещество	Температура кипения в °С		Содержание отгоняемого вещества в парах в %
	чистого вещества	с водяным паром	
Бензол	80,2	69,2	91,1
Анилин	189,9	98,4	23,1
Нафталин	218,0	99,3	14,4
Нитробензол	208,3	99,3	2,0
Ртуть	356,8	100,0	0,4

С помощью водяного пара отгоняют бензол из каменноугольной смолы, очищают анилин, нафталин и другие органические соединения, отделяют эфирные масла, извлекаемые из цветов.

§ 11. Растворы газов в жидкостях

Газ при соприкосновении с жидкостью в ней растворяется. Содержание газа в жидкости в насыщенном растворе колеблется в широких пределах и зависит не только от природы газа и растворителя, но также от давления и температуры.

В таблице 20 приводятся данные растворимости некоторых газов в воде при 18° С и давлении $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$.

Таблица 20

Растворимость газов в воде при 18° С и $1,013 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$

Газы	Растворимость объемов газа в 1 объеме воды	Газы	Растворимость объемов газа в 1 объеме воды
He	0,0139	Cl ₂	2,399
N ₂	0,01698	SO ₂	42,360
H ₂	0,01863	HCl	427,90
O ₂	0,03220	NH ₃	748,80
CO ₂	0,9280		

Растворение газов в воде не всегда простое механическое смешение молекул, в некоторых случаях наблюдается химическое взаимодействие между газом и растворителем. Так, например, инертный газ гелий не взаимодействует с водой — растворимость его очень мала, а растворимость хлороводорода или аммиака очень большая. Это обусловлено их химическим взаимодействием с водой.

Растворимость газов в большинстве случаев сильно зависит от природы растворителя, что видно из данных для аммиака, приведенных ниже (табл. 21).

Растворимость газов в растворах также иная, чем в чистом растворителе. Например, при 20 °С и $1,013 \cdot 10^5$ н/м² 1 г воды растворяет 2,26 см³ хлора, а в 26-процентном растворе хлорида натрия растворимость хлора падает до 0,3 см³. Этим пользуются, например, для хранения хлора над водой.

Таблица 21

Растворимость аммиака в различных растворителях при 0 °С и $1,013 \cdot 10^5$ н/м² (в граммах растворенного вещества на 100 г растворителя)

Растворитель	Вода	Метилловый спирт	Этиловый спирт	Этиловый эфир	Толуол
Растворимость аммиака в г/100 г растворителя	87,5	42,0	25,0	2,0	0,048

Уменьшение растворимости газа в растворе соли впервые было показано русским ученым физиологом И. М. Сеченовым (1873—1892). В результате обширных экспериментальных исследований И. М. Сеченов установил важное соотношение, выражающее влияние концентрации электролита в растворе на растворимость газов:

$$C = C_0 e^{-KC'}, \quad (21)$$

где C_0 — растворимость данного газа в чистой воде; C — растворимость его при той же температуре в растворе электролита, имеющем концентрацию C' , в моль/л; e — основание натурального логарифма; K — эмпирическая постоянная, зависящая от природы газа, электролита и температуры.

Зависимость растворимости от давления определяется законом Генри (1803), согласно которому растворимость данного газа в жидкости при постоянной температуре пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$C_{ж.} = Kp, \quad (22)$$

где $C_{ж.}$ — концентрация газа в растворе; p — давление газа над раствором; K — коэффициент пропорциональности, который зависит от природы газа, растворителя и от температуры, но не зависит от давления.

Из закона Д. Генри вытекают следствия:

1. Так как давление газа p пропорционально его концентрации C в газовой фазе, то:

$$C_{ж.} = K_1 C, \quad (23)$$

откуда

$$\frac{C_{ж.}}{C} = K_1,$$

т. е. отношение концентрации растворенного газа в жидкости $C_{ж}$ к концентрации его над раствором C при постоянной температуре есть величина постоянная.

2. Объем растворенного газа не зависит от давления, так как с увеличением давления пропорционально увеличивается как концентрация растворенного газа, так и концентрация газа над раствором.

Закон Генри верен для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы следуют законам идеального газа. Газы, вступающие с жидкостью в химическое взаимодействие, как например аммиак или хлороводород, при растворении в воде не подчиняются закону Генри.

При растворении смеси газов закон Генри остается справедливым для каждой ее составной части: при растворении смеси газа каждый газ растворяется пропорционально своему парциальному давлению. Из данных, приведенных в таблице 20, видно, что растворимость азота меньше, чем кислорода, поэтому процентное отношение кислорода в воздухе и в воде иное. Азот воздуха составляет 78% (по объему), а кислород 20,95%, в то время как в воде при 18 °С отношение соответственно равно 64 и 34%, т. е. вода сравнительно богаче кислородом, чем воздух.

По мере повышения температуры растворимость понижается. Несколько примеров зависимости растворимости газов от температуры дано в таблице 22.

Таблица 22

Растворимость некоторых газов в воде при разных температурах и давлении $1,013 \cdot 10^6$ н/м²

Температура в °С	Растворимость объемов газа в 1 объеме воды				
	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ S	SO ₂
0	0,0489	0,0217	1,710	4,67	79,8
20	0,0310	0,0182	0,878	2,58	39,4
40	0,0231	0,0166	0,530	1,66	18,8
60	0,0195	0,0162	0,369	1,19	10,6

Совершенно чистые жидкости легко образуют с газами пересыщенные растворы. Такие пересыщенные растворы неустойчивы; пересыщение устраняется введением в раствор твердых частиц, пузырьков газа или соприкосновением с шероховатой поверхностью. При бросании древесного угля или пемзы в воду последняя сильно вспенивается.

Пересыщение устраняется также кипячением.

Глава V

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

§ 1. Отклонения от законов Вант-Гоффа и Раули в растворах электролитов

Законы Вант-Гоффа и Рауля установлены эмпирически для разбавленных растворов неэлектролитов. При изучении растворов электролитов (кислот, щелочей, солей) обнаружилось, что эти вещества вызывают более высокое осмотическое давление, чем это следует по закону Вант-Гоффа для неэлектролитов. Растворы электролитов замерзают при температурах более низких и кипят при температурах более высоких, чем одинаковые с ними по молекулярной концентрации растворы неэлектролитов. Для электролитов Я. Г. Вант-Гофф ввел поправочный множитель i , называемый изотоническим коэффициентом, который показывает, во сколько раз наблюдаемое осмотическое давление $p_{\text{оп.}}$ раствора больше вычисленного $p_{\text{выч.}}$, т. е.

$$i = \frac{p_{\text{оп.}}}{p_{\text{выч.}}} \quad (1)$$

Исходя из этого, уравнение Я. Г. Вант-Гоффа в приложении к растворам электролитов принимает следующий вид:

$$p_{\text{осмс}} = iCRT \quad (2)$$

Коэффициент i для неэлектролитов равен единице, а для электролитов — больше единицы. Значение его увеличивается по мере разбавления электролита, приближаясь к определенному пределу для каждого отдельного электролита.

Причину отступления от закона Вант-Гоффа и Рауля в растворах электролитов можно объяснить при помощи теории электролитической диссоциации и теории сильных электролитов.

§ 2. Основы теории электролитической диссоциации

Ф. И. Гроттус впервые (1805) высказал мнение, что в растворах электролитов электричество переносится свободными ионами. При этом он предполагал, что распад растворенных частиц на ионы происходит лишь под действием электрического тока.

Эти взгляды с теми или иными изменениями были общепринятыми до 80-х годов прошлого века. Р. Э. Ленц предположил (1878), что молекулы растворяемых веществ уже при растворении могут распадаться или образовывать комплексные соединения между собой или с молекулами растворителя. Возможность диссоциации молекул кислот в растворе допускал Н. Н. Каляндер (1881).

Исследования вышеуказанных ученых, а также ряда других подготовили почву для возникновения гипотезы электролитической диссоциации, которую высказал в 1887 г. С. Аррениус.

Сущность этой гипотезы заключается в том, что молекулы электролитов при растворении их в воде распадаются на ионы: положительно заряженные — к а т и о н ы и отрицательно заряженные — а н и о н ы.

Дальнейшая проверка гипотезы Аррениуса подтвердила ее, и она вошла в науку под названием теории электролитической диссоциации.

И. А. Каблуков, основываясь на гидратной теории растворов Д. И. Менделеева, впервые высказал положение (1891), что ионы могут вступать во взаимодействие с водой, образуя гидраты переменного состава. В своей докторской диссертации он писал: «По нашему мнению, вода, разлагая молекулы растворенного тела, входит с ионами в непрочные соединения, находящиеся в состоянии диссоциации, по мнению же Аррениуса, ионы свободно двигаются подобно тем отдельным атомам, которые происходят при диссоциации молекулы галоидов при высокой температуре».

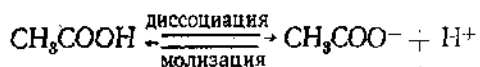
Развитию теории электролитической диссоциации способствовали также работы В. А. Кистяковского, Л. В. Писаржевского и их учеников.

В растворах электролитов находятся разноименно заряженные частицы, что и обуславливает особые свойства, отличающие их от растворов неэлектролитов. В растворах электролитов происходит взаимодействие между ионами и молекулами растворителя. Ионы оказывают значительное поляризующее действие на молекулы растворителя — индуцируемый ими дипольный момент молекулы растворителя соизмерим с дипольным моментом таких полярных молекул, как вода. Образующиеся в растворе ионы резко отличаются от молекул по химическим, физическим свойствам и физиологическому действию.

Ионы в растворе могут перемещаться из одной группы (комплекса) к другой. Этим обуславливаются электропроводность, теплопроводность и другие свойства водных растворов электролитов.

Электролитическая диссоциация слабых электролитов — процесс обратимый: в каждый данный момент за счет распада молекул образуются ионы (ионизация), а за счет столкновений ионов образуются молекулы (молизация).

В качестве примера рассмотрим схему электролитической диссоциации уксусной кислоты



Количественную характеристику равновесного состояния диссоциации электролита дает степень его диссоциации α , которая

показывает, какая часть молекул электролита распалась на ионы.

$$\alpha = \frac{\text{число распавшихся молекул}}{\text{общее число растворенных молекул}} \quad (3)$$

Величина степени диссоциации может быть определена различными методами: по величине осмотического давления, по понижению температуры замерзания раствора, по данным электропроводности и др. Если в растворе до диссоциации находилось N молекул и если степень диссоциации их при данных условиях равна α , то число диссоциированных молекул равно αN , а число недиссоциированных молекул будет:

$$N - \alpha N = N(1 - \alpha)$$

В общем случае, когда каждая молекула способна распадаться на n ионов, число всех частиц (молекул и ионов) будет:

$$N(1 - \alpha) + nN\alpha = N(1 - \alpha + n\alpha)$$

Осмотическое давление пропорционально числу частиц, следовательно, наблюдаемое осмотическое давление $p_{\text{оп.}}$ пропорционально общему числу частиц (молекул и ионов) после диссоциации, т. е. числу $N(1 - \alpha + n\alpha)$. Вычисляемое же осмотическое давление $p_{\text{выч.}}$ пропорционально числу частиц (молекул) до диссоциации, т. е. N .

Отсюда

$$i = \frac{p_{\text{оп.}}}{p_{\text{выч.}}} = \frac{N(1 - \alpha + n\alpha)}{N} = 1 + \alpha(n - 1), \quad (4)$$

или

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (4a)$$

Из уравнения (4) ясен физический смысл изотонического коэффициента. *Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз суммарная эффективная концентрация недиссоциированных молекул и ионов больше, чем концентрация молекул до диссоциации.*

В частном случае, когда молекула электролита распадается на два иона ($n = 2$)

$$i = 1 + \alpha(2), \quad \alpha = i - 1 \quad (4b)$$

Определив осмотическое давление опытным путем $p_{\text{оп.}}$ и рассчитав теоретически $p_{\text{выч.}}$ из формулы $p = CRT$, найдем степень диссоциации электролита.

Другим методом опытного определения степени диссоциации является криоскопический метод, основанный на определении кажущейся молярной массы M_1 , которая представляет собой среднюю величину масс ионов и недиссоциированных молекул

$$i = \frac{M}{M_1}, \quad (5)$$

где M — истинная молярная масса, откуда

$$\alpha = \frac{\frac{M}{M_1} - 1}{n - 1}, \quad (5a)$$

а для бинарного электролита

$$\alpha = \frac{M - M_1}{M_1} \quad (5b)$$

Степень диссоциации зависит от: 1) природы электролита; 2) природы растворителя; 3) температуры раствора и 4) степени его разбавления.

На степень диссоциации сильное влияние оказывает природа растворителя. Д. Томсон и В. Нерист (1893) указали, что, чем больше диэлектрическая проницаемость растворителя, тем значительнее при прочих равных условиях электролитическая диссоциация растворенного в нем вещества. Вода имеет диэлектрическую постоянную 81, метиловый спирт — 35, этиловый спирт — 26, эфир — 4,4, а углеводороды — от 2,2 до 2,4; в том же порядке располагаются эти вещества по их диссоциирующей способности.

Большой диэлектрической постоянной обладают жидкости с сильно полярными молекулами. Поэтому распад молекулы электролита в таком растворителе, например в воде, может быть объяснен тем, что под действием электрических полей, создаваемых ионами электролита, полярные молекулы растворителя ориентируются около них. Молекулы растворителя в свою очередь притягивают ионы к себе и этим самым ослабляют связь между ними (рис. 39). Большому ослаблению подвергаются при этом только сильно полярные связи. Этим объясняется диссоциация, например, кислот на ионы при растворении и то, что сахар или спирт при растворении не подвергаются диссоциации.

Кроме того, в растворителях особо высокая диссоциирующая способность объясняется образованием водородной связи, например в воде. Молекулы воды обладают сильно выраженной способностью к образованию водородной связи не только между собой, но и с

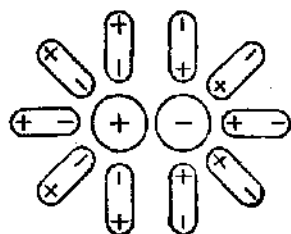


Рис. 39 Схема диссоциации молекулы электролита под действием молекул воды

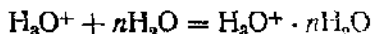
другими соответствующими молекулами или с отрицательными ионами. При этом молекулы воды через водородный атом связываются с наиболее отрицательными атомами других молекул или, наоборот, связываются с водородным атомом другой молекулы, если он несет достаточно положительный заряд.

Особый характер имеет взаимодействие молекул воды с ионами водорода. Это взаимодействие можно представить в виде следующих стадий: 1 — ион водорода вступает во взаимодействие с

водой, образуя ион гидроксония



Затем ион гидроксония (в котором все протоны равноценны) гидратируется следующими молекулами воды (число гидратирующих молекул зависит от ряда условий, в частности от температуры):



Считается, что наиболее устойчивым является гидратированный ион $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Диссоциация молекул — процесс эндотермический. Следовательно, с повышением температуры степень диссоциации должна возрастать. Однако при повышении температуры уменьшается диэлектрическая проницаемость растворителя, что благоприятствует образованию молекул из ионов. У большинства электролитов степень диссоциации по мере повышения температуры увеличивается, а у некоторых (например, NH_4OH , CH_3COOH) достигает максимума, а затем уменьшается.

С разбавлением раствора электролита вероятность встречи ионов в растворе уменьшается, степень электролитической диссоциации увеличивается.

Уравнения, описывающие свойства разбавленных растворов неэлектролитов, принимают другой вид для разбавленных растворов электролитов. Это обусловлено тем, что концентрация частиц в них вследствие диссоциации выше, чем в растворах неэлектролитов, в i раз. Поэтому эффективная концентрация частиц в растворе электролита будет равна iC , in и im . Сопоставим уравнения:

Для растворов неэлектролитов

$$\begin{aligned}\frac{\Delta p}{p^0} &= \frac{n_1}{n_1 + n_2} \\ \Delta T_3 &= E_3 \cdot m \\ \Delta T_k &= E_k \cdot m \\ p_{\text{осм.}} &= CRT\end{aligned}$$

Для растворов электролитов

$$\begin{aligned}\frac{\Delta p}{p^0} &= \frac{in_1}{in_1 + n_2} \\ \Delta T_3 &= iE_3 \cdot m \\ \Delta T_k &= iE_k \cdot m \\ p_{\text{осм.}} &= iCRT\end{aligned}$$

§ 3. Применение закона действующих масс к электролитам

Так как диссоциация слабых электролитов представляет собой обратимый процесс, ведущий к установлению равновесия, то она подчиняется закону действующих масс. Константа равновесия, например для уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, имеет следующее выражение:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

или

$$K = \frac{[\text{K}^+][\text{A}^-]}{[\text{KA}]} \quad (6)$$

Обозначая долю молекул, распавшихся на ионы, т. е. степень диссоциации, через α , получаем:

$$[K^+] = [A^-] = \frac{\alpha}{V}$$

Доля нераспавшихся молекул в этом случае равна $1 - \alpha$, тогда

$$[KA] = \frac{1 - \alpha}{V},$$

где V — объем в л, содержащий 1 моль электролита. Подставив выведенные величины $[K^+]$, $[A^-]$ и $[KA]$ в выражение для константы диссоциации, получаем:

$$K = \frac{\alpha^2}{V(1 - \alpha)} \quad (7)$$

Так как $V = \frac{1}{C}$, где C — общая концентрация электролита (в моль/л), то из последней формулы получаем:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} C^1 \quad (8)$$

Выведенная формула является аналитическим выражением так называемого закона разбавления Оствальда. Она связывает между собой константу диссоциации электролита, степень диссоциации и концентрацию электролита.

Константа диссоциации, вычисленная для данного электролита при определенной температуре и в определенном растворителе, имеет постоянные значения только для слабых электролитов в сильно разбавленных растворах. Постоянство константы можно проследить на примере уксусной кислоты.

Таблица 23
Значение α и K для CH_3COOH при разных разбавлениях

Разбавление в л/моль	$\alpha \cdot 10^3$	$K \cdot 10^5$
13,57	1,570	1,845
27,14	2,216	1,851
108,56	4,380	1,849
868,4	11,90	1,850
3474,0	22,36	1,855
6948,0	30,13	1,870
∞	100,00	—

¹ В такой форме это соотношение применимо только для бинарных электролитов.

Так как степень диссоциации электролита изменяется с концентрацией раствора, то удобнее характеризовать силу кислот и оснований по константе их диссоциации. Чем константа электролита меньше, тем слабее данный электролит и тем выше химическое сродство аниона к протону.

В таблице 24 показаны константы диссоциации ряда слабых электролитов.

Таблица 24

Константы диссоциации K некоторых слабых электролитов (при 25° C)

Кислоты	K	Основания	K
Азотистая HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$3,82 \cdot 10^{-10}$
Муравьиная HCOOH	$1,77 \cdot 10^{-4}$	Гидразин N_2H_4	$3,0 \cdot 10^{-6}$
Пероксид водорода H_2O_2	$2,4 \cdot 10^{-12}$	Гидроксиламин HNHOH	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Уксусная CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$	Гидроксид аммония NH_4OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	Метиламин CH_3NH_2	$4,4 \cdot 10^{-4}$
Цианистоводородная HCN	$7,2 \cdot 10^{-10}$	Пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$

Величина α у слабых кислот и оснований в неслишком разбавленных растворах очень мала, и ею в знаменателе уравнения (8) можно пренебречь, считая, что $1 - \alpha \approx 1$. Тогда получаем:

$$K = \alpha^2 C \text{ и } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (9)$$

Это уравнение дает простой способ подсчета степени электролитической диссоциации слабого электролита в растворе данной концентрации, когда константа K известна. В частном случае для нормальных растворов $C = 1$ и $\alpha = \sqrt{K}$. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в нормальном ее растворе равна корню квадратному из ее константы диссоциации. Так, например, нормальный раствор уксусной кислоты, для которого $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$, имеет степень диссоциации

$$\alpha = \sqrt{1,85 \cdot 10^{-5}} = 4,4 \cdot 10^{-3} = 0,0044$$

При ступенчатой диссоциации многоосновных кислот отщепление последующих ионов водорода затрудняется вследствие увеличения отрицательного заряда аниона и энергии связи иона водорода с анионом. Аналогичное явление наблюдается также при диссоциации солей. Поэтому константы диссоциации последующих ступеней сильно уменьшаются (табл. 25). Таким образом, деление электролитов на слабые и сильные нельзя рассматривать как принадлежность их к различным классам электролитов.

Константы диссоциации некоторых двухосновных кислот при 25 °C

Кислоты	Степень диссоциации	K	pK
H ₂ SO ₄	I	1 · 10 ³	—3
HSO ₄ ⁻	II	1,2 · 10 ⁻²	1,9
H ₃ PO ₄	I	7,5 · 10 ⁻³	2,2
H ₂ PO ₄ ⁻	II	6,31 · 10 ⁻⁸	7,2
HPO ₄ ²⁻	III	1,26 · 10 ⁻¹²	11,9
HOOC — COOH	I	5,4 · 10 ⁻²	1,27
HOOC — COO ⁻	II	5,4 · 10 ⁻⁶	4,27

По величине константы диссоциации и зависимости ее от температуры представляется возможным рассчитать ΔG , ΔH и ΔS процесса диссоциации, применив для этого уравнения изотермы и изобары химической реакции Вант-Гоффа:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (10)$$

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (11)$$

$$\left(\frac{d \Delta G^{\circ}}{dT} \right)_p = -\Delta S^{\circ} \quad (12)$$

§ 4. Теория сильных электролитов

С. Аррениус предполагал, что все электролиты лишь частично диссоциированы в растворах любых концентраций и отличаются друг от друга величиной степени диссоциации. Это неверное положение было общепринято до 20-х годов текущего столетия. Однако еще Д. И. Менделеев в 1902 г. указывал на ряд серьезных противоречий с опытными данными, возникающих при применении к некоторым электролитам гипотезы С. Аррениуса. Данные, полученные в работах Д. П. Коновалова, И. А. Каблукова и других, привели к заключению о неприменимости закона действующих масс к диссоциации сильных электролитов (т. е. электролитов, в разбавленных растворах которых степень диссоциации велика). Согласно закону разбавления для слабых электролитов константа диссоциации с разбавлением раствора остается величиной постоянной, а для сильных электролитов она изменяется с изменением концентрации.

Основные причины неприменимости закона действующих масс к сильным электролитам заключаются в неправильном вычислении концентрации ионов и в том, что закон действующих масс, строго говоря, применим только к идеальным системам.

В 1923 г. П. Дебай и Э. Гюккель предложили теорию сильных электролитов, согласно которой молекулы сильных электролитов

практически полностью диссоциированы на ионы не только в разбавленных растворах, но и в растворах значительной концентрации. Авторы исходят из предположения, что в результате электростатического притяжения каждый ион окружен определенным числом противоположно заряженных ионов (ионной атмосферой). По мере разбавления раствора расстояния между ионами увеличиваются и силы электростатического взаимодействия ослабевают. Это и соответствует, по теории Аррениуса, в конечном счете состоянию полной диссоциации. Каждый ион в таком разбавленном растворе не зависит от другого. В более концентрированных растворах движению ионов препятствует тормозящее действие ионов противоположного знака. В связи с этим уменьшается подвижность иона, что и создает эффект неполной диссоциации, проявляющейся в уменьшении электропроводности, осмотического давления и степени диссоциации. В пользу этой теории сильных электролитов можно привести ряд убедительных доводов.

Прежде всего присутствие заметных количеств недиссоциированных молекул в растворе можно было бы обнаружить оптическим путем. Они должны были бы давать свои индивидуальные полосы в спектрах поглощения и линии в спектрах комбинационного рассеяния¹. На самом же деле такие полосы и линии не наблюдаются даже в очень концентрированных растворах сильных электролитов. Постоянство теплоты нейтрализации сильных кислот сильными основаниями можно объяснить только наличием полной диссоциации последних.

Ряд свойств растворов, как например каталитическое ускорение некоторых реакций ионами водорода или гидроксида (см. специфический кислотно-щелочной катализ), вращение плоскости поляризации света, интенсивность поглощения света окрашенными гидратированными ионами в растворах солей Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- и других, изменяется пропорционально концентрации ионов. Это указывает на то, что степень диссоциации не изменяется с концентрацией.

Наконец, отметим еще один факт, который подтверждает возможность полной диссоциации сильных электролитов, — существование ионов в твердых кристаллах.

С. Аррениус объяснял уменьшение электропроводности при повышении концентрации раствора понижением степени диссоциации растворенного электролита и соответственно понижением концентрации ионов, полагая, что подвижность последних сохраняется постоянной при всех концентрациях.

Согласно теории сильных электролитов при повышении концентрации раствора подвижность ионов уменьшается под влиянием

¹ Комбинационное рассеяние — это явление, заключающееся в том, что в спектре рассеяния наряду с частотами падающего света присутствуют малоинтенсивные новые частоты, характерные для рассеивающей среды.

их электростатического взаимодействия, что и обуславливает уменьшение эквивалентной электропроводности раствора (стр. 145). Таким образом, представление С. Аррениуса о частичной диссоциации сильных электролитов оказалось неправильным.

Количественные расчеты свойств растворов сильных электролитов строятся в настоящее время на введении понятий об активности электролита a , и активности его ионов (a_+ — активность катионов, a_- — активность анионов). Активность a , выражает эффективную концентрацию диссоциированной части электролита в растворе, отражая суммарное действие двух факторов — неполной диссоциации молекул (если она имеет место) и взаимного притяжения разноименных ионов. Следует подчеркнуть, что активность a , является вспомогательной, расчетной величиной.

При расчетах чаще требуется определять эффективную (активную) концентрацию в растворе катионов или анионов.

В случае сильных электролитов ($\alpha = 1$)

$$a_+ = f_+ C_+, \quad a_- = f_- C_-, \quad (13)$$

где f_+ и f_- — коэффициенты активности катионов и анионов, C_+ и C_- — аналитические концентрации катионов и анионов в г-ион/л (или в г-ион/1000 г растворителя в случае моляльной концентрации m_+ и m_-).

Практически определяют средний коэффициент активности для катионов и анионов, так как в любом растворе одновременно содержатся те и другие ионы. Следовательно, и активности катионов и анионов

$$a_K = f_{\pm} C_+ \text{ и } a_A = f_{\pm} C_- \quad (13a)$$

также будут средними активностями. Далее для простоты средний коэффициент активности f_{\pm} будем обозначать через f . Для очень разбавленных растворов, когда межионные силы равны нулю, $a_+ = C_+$, $a_- = C_-$ и, следовательно, $f = 1$.

В более концентрированных растворах каждый ион притягивает соседние противоположно заряженные ионы и связывает молекулы растворителя, вследствие чего уменьшается его активность, т. е. $f < 1$.

Из сказанного следует, что закономерности, выведенные для слабых электролитов, не могут применяться без соответствующих поправок к сильным электролитам.

Определяя степень диссоциации для не очень разбавленных растворов сильных электролитов, мы находим не истинную, а так называемую кажущуюся степень диссоциации, т. е. величину с поправками на межионные силы взаимодействия. Чем выше концентрация раствора, тем сильнее будет взаимодействие разноименно заряженных ионов между собой, тем меньше будет и кажущаяся степень диссоциации.

В смеси электролитов коэффициент активности данного электролита зависит от общей концентрации растворов. Понятие об активности электролита в целом используется в физической химии редко.

Для бинарных электролитов, когда $C_+ = C_-$, средняя активность

$$a_{\pm} = f \cdot C_{\pm} = fC_- = fC_+, \quad (14)$$

где C_{\pm} — молярная (или моляльная m_{\pm}) концентрация электролита.

В общем случае, когда $C_+ \neq C_-$, средняя активность всего электролита

$$a_{\pm} = \sqrt[\nu]{a_K^{\nu_+} a_A^{\nu_-}} = \sqrt[\nu]{f^{\nu} C_K^{\nu_+} C_A^{\nu_-}}, \quad (14a)$$

где ν_+ и ν_- — число катионов и соответственно анионов, на которое распадается молекула при диссоциации ($\nu_+ + \nu_- = \nu$).

Так, например, для раствора хлорида калия с молярной концентрацией C_{\pm} при условии, что $\alpha = 1$:

$$a_K = fC_+ = fC_{\pm}, \quad a_A = fC_- = f2C_{\pm}$$

$$a_{\pm} = \sqrt[3]{f^3 C_{\pm}^3} = fC_{\pm} \sqrt[3]{4} = 1,587 fC_{\pm}$$

В кратком курсе нет возможности полностью изложить современную теорию сильных электролитов. Эта теория позволяет вычислить коэффициенты активности электролитов. С точки зрения этой теории свойства сильных электролитов определяются не только ионами, находящимися в растворе, но и действием межионных сил, что не учитывается в теории Аррениуса.

Для характеристики зависимости активности ионов от концентрации всех находящихся в растворе ионов введено понятие «ионная сила». Ионная сила раствора I равна половине суммы ионных концентраций C_+ и C_- , каждая из которых умножена на квадрат зарядности иона:

$$I = \frac{1}{2} (C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + C_3 z_3^2 + \dots + C_n z_n^2), \quad (15)$$

где C — концентрация иона (в г-ион/л); z — зарядность иона.

Так, например, если 1 л раствора содержит 0,05 моль ацетата натрия и 0,01 моль сульфата алюминия, то

$$I = \frac{1}{2} (0,05 \cdot 1^2 + 0,05 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 0,20$$

Если в растворе содержатся только однозарядные ионы, то ионная сила численно равна общему молярному содержанию их в растворе.

Как показали Г. Льюис и М. Рендалл (1921), коэффициент активности в разбавленных растворах сильных электролитов имеет одну и ту же величину, если эти растворы имеют одинаковую ионную силу. Коэффициент активности данного электролита в раство-

ре зависит только от ионной силы раствора, и в разбавленных растворах при одинаковом значении ионной силы коэффициент активности сохраняет постоянное значение, независимо от вида остальных электролитов, присутствующих в растворе.

Для разбавленных водных растворов, ионная сила которых не превышает 0,01, зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора выражается при 25°C формулой:

$$\lg f = -0,51z^2 \sqrt{I} \quad (16)$$

Это соотношение называется предельным законом Дебая и Гюккеля.

Определение ионной силы раствора весьма важно для биохимических и биологических исследований. Так, например, для достижения большой точности опытов и наблюдений за действием некоторых растворов на организм животных и человека очень важно приготовить эти растворы одной и той же ионной силы.

Таблица 26

Средние коэффициенты активности некоторых ионов при разной ионной силе растворов

Ионы	Ионная сила				
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H ⁺	0,98	0,95	0,92	0,88	0,84
OH ⁻ , Li ⁺	0,98	0,95	0,92	0,85	0,81
Na ⁺ , K ⁺	0,98	0,95	0,92	0,84	0,80
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	0,98	0,95	0,92	0,84	0,79
Ag ⁺	0,97	0,93	0,90	0,80	0,77
NO ₃ ⁻	0,97	0,94	0,91	0,77	0,68
Me ²⁺	0,78	0,66	0,60	0,43	0,43
SO ₄ ²⁻	0,77	0,63	0,56	0,35	0,26
Me ³⁺	0,73	0,51	0,49	0,15	0,08

Ряд сильных электролитов (NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ и др.) является основным компонентом крови и лимфы органов и тканей животных, а также внешних сред, в которых живут водные организмы. Ионная сила крови животных приблизительно равна 0,15.

§ 5. Сольватация ионов в растворах

Положительно заряженные ионы, обладающие малым радиусом (например, Li⁺) и большим зарядом (например, Al³⁺), обладают большой степенью сольватации. Анионы со значительным отрицательным зарядом и малым радиусом связываются с водой водородной связью.

Теплотой сольватации, или энергией сольватации, принято называть количество энергии, отвечающей процессу перевода ионов из газообразного состояния в раствор.

К. П. Мищенко (1947), изучая теплоты гидратации различных ионов, получил следующие данные (таблица 27).

Таблица 27

Теплота гидратации (кдж/г-ион) ионов

Ион	Теплота гидратации	Ион	Теплота гидратации	Ион	Теплота гидратации
H ⁺	1101	Mg ²⁺	1967	PO ₄ ³⁻	473
Li ⁺	506	Ca ²⁺	1560	Cl ⁻	331
Na ⁺	410	Sr ²⁺	1414	Br ⁻	201
K ⁺	324	Ba ²⁺	1305	I ⁻	264
Rb ⁺	311	Zn ²⁺	2134	OH ⁻	485
Cs ⁺	264	Cd ²⁺	1862	NO ₃ ⁻	301
NH ₄ ⁺	331	Ag ⁺	456	SO ₃ ²⁻	1850

Гидратация ионов, как это видно из приведенных данных, представляет собой экзотермический процесс.

Теплота сольватации некоторых ионов в метиловом и этиловом спиртах, по данным Е. П. Мищенко, приведена в таблице 28.

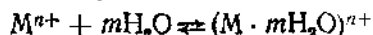
Таблица 28

Теплота сольватации (кдж/г-ион) ионов в спиртах

Ион	Растворитель		Ион	Растворитель	
	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH		CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Li ⁺	531	531	Cl ⁻	372	376
Na ⁺	418	114	Br ⁻	331	327
K ⁺	—	331	I ⁻	293	289

Из таблицы следует, что теплота сольватации мало отличается от теплот гидратации этих ионов.

Гидратация (сольватация) проявляется в свойствах растворов. Одним из этих свойств является способность многих электролитов при выделении их из растворов связывать некоторое количество воды в виде кристаллизационной. По И. А. Каблукову, в водных растворах всегда преобладают гидратированные ионы, а растворы электролитов представляют собой системы, в которых гидратированные ионы находятся в равновесии с частицами воды:



Гидратация ионов препятствует обратному соединению ионов в молекулы. Другим проявлением этих свойств служит окраска растворов, содержащих, например, ионы меди или кобальта, вследствие их гидратации. Именно гидратация вызывает деформацию оболочек самих ионов (поляризация ионов). Наконец, гидратация ионов уменьшает скорость перемещения их в растворе, уменьшает электропроводность растворов.

Известно, что растворение ионного кристалла, например хлорида натрия, сопровождается затратой большого количества энергии.

Это обусловлено тем, что ионы в кристаллах весьма сильно связаны между собой и энергия кристаллической решетки хлорида натрия равна 774 кдж/моль. Откуда же при растворении хлорида натрия в воде берется такое большое количество энергии для отрыва ионов от кристалла? Оказывается, что этот процесс в основном осуществляется за счет энергии гидратации ионов. Для хлорида натрия эта энергия составляет (табл. 27) примерно $410 + 331 = 741$ кдж/моль. Следовательно, большая часть энергии, необходимой для выделения ионов из кристалла, оказывается энергией гидратации. Оставшиеся $774 - 741 = 33$ кдж/моль равны увеличению энтропии системы при растворении.

Состав сольватов (гидратов) непостоянен: он меняется в зависимости от концентрации и от температуры раствора. С повышением температуры число молекул воды, гидратирующих один ион, уменьшается, вследствие чего гидратированный ион становится менее сложным.

§ 6. Электропроводность. Удельная электропроводность

Для измерения электропроводности достаточно измерить сопротивление электрическому току. Сопротивление зависит от длины проводника l , площади поперечного сечения S и удельного сопротивления ρ :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (17)$$

Сопротивление проводников выражается в ом.

Удельным сопротивлением ρ называется сопротивление куба данного проводника с длиной ребра, равной 1 см. Единицей измерения ρ служит ом · см.

Электропроводность — величина, обратная сопротивлению электрического тока, выражается формулой:

$$L = \kappa \frac{S}{l}, \quad (18)$$

где L — электропроводность, измеряемая в обратных омах, ом⁻¹; κ — удельная электропроводность.

Удельной электропроводностью называется электропроводность куба данного проводника с длиной ребра, равной 1 см, при площади электродов 1 см².

Удельная электропроводность электролитов значительно ниже, чем у проводников первого рода, и изменяется в пределах $10^{-8} \div 1$ ом⁻¹ · см⁻¹.

Так как по закону Ома

$$I = \frac{E}{R}, \quad (19)$$

где I — сила тока; E — напряжение, то, подставив в уравнение (12)

значение R из уравнения (10) и выразив ρ через κ , получим:

$$I = \kappa \cdot \frac{E}{l} S, \quad (20)$$

откуда

$$\kappa = \frac{I \cdot l}{E \cdot S} \quad (20a)$$

Следовательно, удельная электропроводность численно равна числу ампер, которое проходит через слой электролита толщиной в 1 см, с сечением в 1 см² при градиенте потенциала в 1 в/см.

Электропроводность раствора электролита определяется количеством ионов, которые перейдут через площадь поперечного сечения раствора в единицу времени. Это количество в основном зависит от: 1) числа ионов, находящихся в растворе в единице объема (т. е. от активной концентрации ионов); 2) скорости их перемещения; 3) заряда ионов и 4) температуры раствора.

По мере разбавления концентрированных растворов удельная электропроводность возрастает и, достигнув максимума, начинает постепенно уменьшаться (рис. 40). Причиной такого явления служит то, что в концентрированном растворе ионов мало из-за небольшой диссоциации молекул. По мере разбавления раствора число ионов вследствие диссоциации (а в случае сильных электролитов вследствие увеличения коэффициента активности) сначала увеличивается быстрее, чем уменьшается общая концентрация электролита, а при дальнейшем разбавлении соотношение меняется вследствие уменьшения абсолютного числа ионов в единице объема и удельная электропроводность начинает уменьшаться.

В таблице 29 приведены данные электропроводности и степени диссоциации раствора хлорида калия различной концентрации.

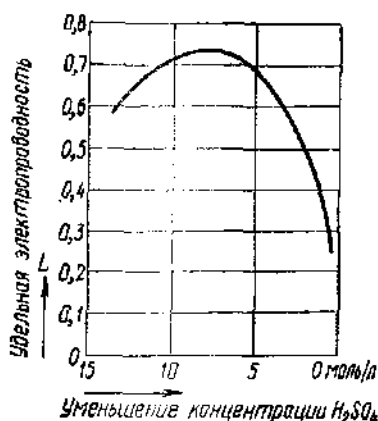


Рис. 40. Зависимость удельной электропроводности от концентрации

Таблица 29
Удельная электропроводность растворов KCl при 18°C

Концентрация в моль/л	κ в ом ⁻¹ · см ⁻¹	α
1	$0,9824 \cdot 10^{-1}$	0,757
0,5	$0,51 \cdot 10^{-1}$	0,784
0,1	$0,112 \cdot 10^{-1}$	0,861
0,01	$0,2 \cdot 10^{-2}$	0,938
0,0001	$0,1291 \cdot 10^{-1}$	0,993

Ионы различных электролитов движутся в электрическом поле с неодинаковой скоростью. В таблице 30 приведены скорости движения ионов неэлектролитов (в см/сек) при падении потенциала на 1 в на каждый сантиметр длины. Их называют а б с о л ю т н ы м и скоростями u^0 .

Приведенные данные показывают, что скорости движения ионов очень малы.

Таблица 30

Скорость движения ионов (см/сек) в воде при 18 °С и градиенте потенциала 1 в/см

Катионы	u_K^0	Анионы	u_A^0
H ⁺	$33,6 \cdot 10^{-4}$	OH ⁻	$18,7 \cdot 10^{-4}$
Li ⁺	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Cl ⁻	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Na ⁺	$4,4 \cdot 10^{-4}$	I ⁻	$7,0 \cdot 10^{-4}$
K ⁺	$6,7 \cdot 10^{-4}$	NO ₃ ⁻	$6,4 \cdot 10^{-4}$
NH ₄ ⁺	$6,7 \cdot 10^{-4}$	MnO ₄ ⁻	$5,6 \cdot 10^{-4}$

Незначительная скорость движения ионов объясняется их гидратацией и огромным сопротивлением среды (растворителя).

Скорость ионов, движущихся в растворе, может быть определена непосредственно. Рассмотрим случай, когда ион окрашен, например ион MnO₄⁻. Для определения скорости движения ионов употребляют U-образный сосуд (рис. 41). Если налить в такой сосуд интенсивно окрашенный раствор перманганата калия, а сверху — раствор нитрата калия и пропустить постоянный ток, то наблюдается перемещение окрашенного иона MnO₄⁻ к аноду. Перемещение границы окрашенного раствора за определенный интервал времени определяет скорость иона MnO₄⁻ в см/сек.

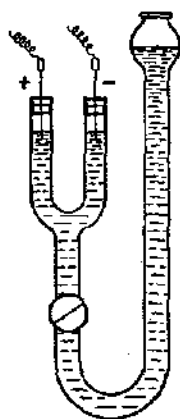


Рис. 41. Прибор для измерения скорости движения ионов

Обозначим ее через u . Пусть падение потенциала на 1 см составляет E_v . Тогда абсолютная скорость движения ионов MnO₄⁻ u^0 равна:

$$u^0 = \frac{u \text{ см}^2}{E_v \cdot \text{сек}}$$

Если ион бесцветен, то положение поверхности раздела между двумя растворами может быть определено оптическим путем на основании различия показателей преломления.

Влияние заряда иона на электропроводность состоит в том, что, чем выше заряд иона, тем большее количество электричества он переносит с одного электрода на другой.

С ростом температуры удельная электропроводность растворов электролитов увеличивается большей частью примерно на 2% на каждый градус. Увеличение электропроводности, а следовательно, и скорости ионов с ростом температуры объясняется главным образом уменьшением вязкости воды, а также ростом кинетической энергии ионов.

Таким образом, электропроводность растворов электролитов зависит от следующих факторов: 1) от концентрации ионов электролита; 2) от скорости перемещения ионов в электрическом поле, которая в свою очередь зависит от природы иона и от температуры раствора; 3) от заряда иона.

§ 7. Эквивалентная электропроводность

Пусть электропроводность определяется в высоком сосуде, имеющем квадратное сечение со стороной 1 см. Две боковые противоположные стенки сделаны из платины и служат электродами, две другие — стеклянные (рис. 42). Электропроводность 1 см³ жидкости представляет собой удельную электропроводность κ , так как расстояние между электродами равно 1 см, а поверхность каждого электрода 1 см². Если продолжать наливать в сосуд новые количества раствора, то общая электропроводность будет увеличиваться пропорционально количеству налитой жидкости.

Если в такой сосуд налить V см³ раствора, содержащего 1 г-экв. электролита, то электропроводность всего объема жидкости будет называться эквивалентной. Она обозначается через λ_v . Таким образом, эквивалентной электропроводностью называется электропроводность столба раствора, содержащего 1 г-экв. электролита, заключенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 см.

Так как электропроводность столба раствора электролита в 1 см³ равна удельной электропроводности κ , то эквивалентная электропроводность V см³ жидкости, содержащей 1 г-экв. растворенного электролита, очевидно, будет равна:

$$\lambda_v = \kappa V \quad (21)$$

Число, показывающее, сколько кубических сантиметров раствора надо взять для того, чтобы в нем находился 1 г-экв. растворенного электролита, называется **разбавлением**. Из этого следует, что эквивалентная электропроводность равна удельной электропроводности, умноженной на число кубических сантиметров,

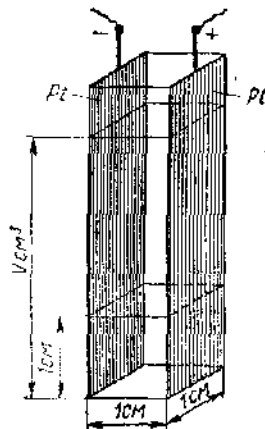


Рис. 42. Зависимость между удельной и эквивалентной электропроводностями

содержащих при данном разбавлении 1 г-эква растворенного вещества.

На практике разбавление выражают в литрах, т. е. $\frac{V(\text{см}^3)}{1000} = V(\text{л})$. В связи с этим формулу (14) можно записать так:

$$\lambda_V = \kappa \cdot 1000 V = \frac{\kappa \cdot 1000}{C}, \quad (22)$$

где C — концентрация раствора в г-эква/л. Так как $1000 V$ выражено в миллиметрах, то, приравнявая $1 \text{ мл} = 1 \text{ см}^3$, находят, что единицей измерения λ служит $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-эква}^{-1}$.

Эквивалентная электропроводность растворов с разбавлением увеличивается, так как количество электролита между электродами остается постоянным (грамм-эквивалент), а число ионов, образующихся при разбавлении, увеличивается. При достаточно большом разбавлении наступает полная диссоциация электролита ($\alpha = 1$). В этот момент эквивалентная электропроводность достигает максимума. Дальнейшее разбавление раствора не изменяет указанную электропроводность, так как теперь число ионов в жидкости остается неизменным.

Разбавление, при котором достигается максимальное значение эквивалентной электропроводности электролита, условно называется бесконечным; соответствующая ему электропроводность называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении и обозначается λ_∞ (рис. 43).

Изучение явлений электропроводности показало, что у различных электролитов изменение эквивалентной электропроводности с разбавлением возрастает неодинаково. У сильных электролитов λ_V возрастает довольно быстро, обычно достигая λ_∞ при разбавлении 10 000 (табл. 31 и рис. 43 кривая I).

У слабых же электролитов λ_V непрерывно возрастает при всех доступных исследованию разбавлениях (табл. 31, рис. 43, кривая II).

Такая зависимость электропроводности от разбавления оказывается справедливой преимущественно для водных растворов.

В 1889 г. И. А. Каблуков, изучая эквивалентную электропроводность в неводных растворах, сделал важное открытие. Он обнаружил, что эквивалентная электропроводность хлороводорода в растворах метилового, этилового и других спиртов, в растворах эти-

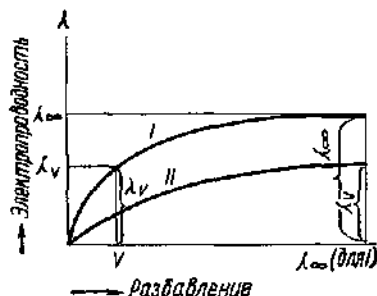


Рис. 43. Изменение эквивалентной электропроводности при разбавлении:

I — сильные электролиты; II — слабые электролиты

Изменение электропроводности растворов сильного электролита (KCl)
и слабого (CH_3COOH) в зависимости от разбавления при 18° С

Концентрация в г-эке/л	Разбавление в л	Эквивалентная электропроводность	
		KCl	CH_3COOH
1	1	98,27	1,32
0,1	10	112,03	4,6
0,01	100	122,43	14,3
0,001	1000	127,34	41,0
0,0001	10 000	129,07	107,0

лового эфира, бензола и других неводных растворах изменяется с разбавлением иначе, чем в водных растворах. Если в водных растворах эквивалентная электропроводность, как правило, непрерывно увеличивается с увеличением разбавления, то эквивалентная электропроводность неводного раствора по мере его разбавления сначала увеличивается, а затем начинает уменьшаться.

§ 8. Измерение электропроводности растворов электролитов

Так как электропроводность — величина, обратная сопротивлению электрическому току, то практически для определения электропроводности сперва измеряют сопротивление и затем вычисляют электропроводность.

Сопротивление раствора измеряют при помощи моста Кольрауша, отличающегося от моста Уитстона тем, что первый работает на переменном токе, а второй — на постоянном.

По второму закону Кирхгофа величины тока в двух параллельно включенных проводниках пропорциональны сопротивлениям проводников. Так, в диагонали моста BP (рис. 44) ток будет отсутствовать лишь в том случае, если потенциалы в точках B и P будут равны, а это возможно при условии, когда

$$I_1 = I_x, I_3 = I_2, R_1 I_1 = R_3 I_3, \\ R_x I_x = R_2 I_2$$

Разделив два последних равенства одно на другое, получим:

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_2}{R_3} \quad (23)$$

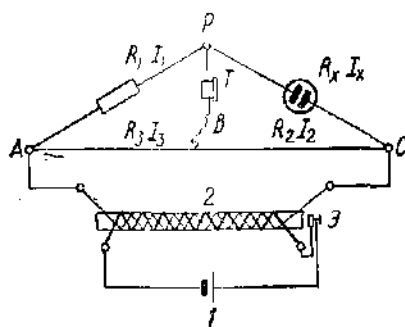


Рис. 44. Схема установки для определения электропроводности:

AC — реохорд; T — телефон; B — скользящий контакт; R_x — сосудик с электролитом; I — аккумулятор; 2 — катушки с первичной и вторичной обмоткой; 3 — электромагнитный прерыватель

откуда находим R_x , если известны R_1 , R_2 и R_3 :

$$R_x = R_1 \cdot \frac{R_2}{R_3} \quad (23a)$$

Таким образом, ток в диагонали моста отсутствует, когда сопротивление ветвей моста пропорционально друг другу.

Измерение сопротивления сводится к сбалансированию моста, при котором выполняется равенство (23). Передвигая контакт B по реохорду AC , можно найти такое соотношение сопротивлений AB и BC , когда индикатор нуля (телефон, гальванометр, осциллограф) покажет отсутствие тока в диагонали моста BP .

При прохождении через электролитическую ячейку постоянного тока на фазовой границе электрод — раствор протекают электрохимические реакции. При этом возникает значительное сопротивление протеканию электродных реакций — сопротивление поляризации R_n , которое может оказаться значительно большим, чем сопротивление раствора. Падение напряжения на сопротивлении поляризации иногда достигает 2 в и более. При силе тока 1 ма и напряжении 2 в $R_n = 2 : 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3}\text{ ом}$. Поэтому главной задачей при измерении сопротивления раствора является снижение сопротивления поляризации до такого значения, когда им по сравнению с сопротивлением раствора можно пренебречь.

Существуют два способа снижения сопротивления поляризации: 1) питание моста сопротивления переменным током, при котором проводимость на границе электрод — раствор осуществляется не только путем электролиза, но и токами смещения (аналогично прохождению переменного тока через электрический конденсатор); 2) увеличение поверхности электродов. Емкостное сопротивление обратно пропорционально частоте переменного тока и при определенной частоте становится значительно меньше сопротивления раствора. Исследуемый раствор наливают в сосуд с платиновыми электродами (рис. 45). С целью снижения поляризационного и емкостного сопротивления, не прибегая к высоким частотам тока, платиновые электроды покрывают губчатой платиной.

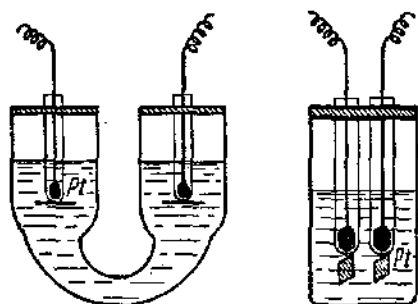


Рис. 45. Сосуды для определения электропроводности

Для того чтобы найти удельную электропроводность, следовало бы построить сосуд, в котором электроды, равные по площади (по 1 см^2), были бы строго параллельны и находились на расстоянии 1 см . В этом случае найденное сопротивление R_x сразу дало бы величину удельной электропроводности $\kappa = \frac{1}{R_x}$, выраженную в обратных омах. Практически трудно подобрать сосуды точно указанных

размеров и вести опыты при соблюдении указанных условий. Поэтому для каждого сосуда предварительно определяют его постоянную, т. е. отношение расстояния между электродами в сосуде l к поперечному сечению столбика S , находящегося в сосуде электролита, через который проходит ток. Если в формуле

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad \text{вместо } \rho \text{ подставить } \frac{1}{\kappa}, \text{ а } \frac{l}{S} \text{ заменить постоянной}$$

величиной K , то $R = \frac{K}{\kappa}$, откуда постоянная сосуда

$$K = \kappa R.$$

Постоянную сосуда определяют измерением электропроводности раствора, удельная электропроводность которого известна. Например, 0,1 н. раствор хлорида калия при 18°C имеет $\kappa = 0,011192 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

После того как определена постоянная сосуда и сделаны все соединения по схеме, в сосуд наливают исследуемый раствор и определяют его сопротивление.

Отношение сопротивлений R_x к R_1 в уравнении (23а) может быть заменено отношением длин отрезков BC и AB при условии постоянного сечения проволоки реохорда AC .

Примем, что $BC = a$, $AB = b$. Тогда уравнение (23а) примет вид:

$$R_x = R_1 \frac{a}{b},$$

где R_1 — сопротивление магазина сопротивлений.

Удельная электропроводность испытуемого раствора:

$$\kappa_x = \frac{K}{R_x} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (24)$$

где K — постоянная сосуда.

§ 9. Закон независимости движения ионов

Если взять для сравнения эквивалентные электропроводности солей, имеющих одинаковые катионы или анионы, то разность этих электропроводностей имеет постоянную величину. Так, например, при 18°C эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении для хлорида калия $\lambda_{\infty \text{KCl}}$ равна $129,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \times \times \text{г-эква}^{-1}$, для хлорида натрия $\lambda_{\infty \text{NaCl}}$ равна $108,6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \times \times \text{г-эква}^{-1}$. Разность между этими электропроводностями равна 21,2,

$$\Delta \lambda_{\infty} = \lambda_{\infty \text{KCl}} - \lambda_{\infty \text{NaCl}} = 129,8 - 108,6 = 21,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-эква}^{-1}$$

При сравнении другой пары солей калия и натрия, имеющих общий анион, должна получаться такая же разность, равная 21,2, что и подтверждается, например, при сравнении электропроводности нитратов калия $\lambda_{\infty \text{KNO}_3} = 126,1$ и натрия $\lambda_{\infty \text{NaNO}_3} = 104,9 \text{ ом}^{-1} \times \times \text{см}^2 \cdot \text{г-эква}^{-1}$.

$$\Delta\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty\text{KNO}_3} - \lambda_{\infty\text{NaNO}_3} = 126,1 - 104,9 = 21,2 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{эке}^{-1}$$

Эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении хлорида и нитрата натрия дают:

$$\Delta\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty\text{NaCl}} - \lambda_{\infty\text{NaNO}_3} = 129,8 - 126,1 = 3,7$$

хлорида и нитрата калия:

$$\Delta\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty\text{KCl}} - \lambda_{\infty\text{KNO}_3} = 129,8 - 126,1 = 3,7$$

Найденная закономерность дает возможность считать, что катион и анион проводят электричество независимо друг от друга. Отсюда возникает возможность рассматривать λ_{∞} как свойство суммарное. Обозначая долю эквивалентной электропроводности, приходящуюся на катионы, через l_k , а долю, приходящуюся на анионы, через l_a , получим:

$$\lambda_{\infty} = l_k + l_a \quad (25)$$

В этом состоит открытый Кольраушем закон независимого перемещения ионов. Величины электропроводности ионов l_k и l_a называются подвижностями соответственно катиона и аниона. Закон Кольрауша можно сформулировать следующим образом: *эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей катиона и аниона данного электролита*. Подвижности ионов пропорциональны абсолютным скоростям их (u_k^0 и u_a^0):

$$l_k = Fu_k^0, \quad l_a = Fu_a^0, \quad \text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{эке}^{-1}, \quad (25a)$$

где F — коэффициент пропорциональности, равный 96 500 кл (число Фарадея).

Заменяя в уравнении закона Кольрауша подвижности произведениями абсолютных скоростей на число Фарадея, получим:

$$\lambda_{\infty} = F(u_k + u_a) = l_k + l_a, \quad (26)$$

т. е. эквивалентная электропроводность электролитов при бесконечном разбавлении выражается произведением числа Фарадея на сумму абсолютных скоростей ионов. Подвижности ионов изменяются с изменением температуры и разбавлением раствора электролита (табл. 32 и 33).

Таблица 32

Изменение подвижности ионов с изменением температуры

Ионы	Подвижность ионов при		
	0°C	18°C	100°C
Na ⁺	21,1	43,3	152,0
K ⁺	40,6	64,5	198,9
Cl ⁻	41,6	65,3	208,0
NO ₃ ⁻	40,0	61,6	186,5

Таблица 33

Влияние разбавления на подвижности ионов в воде при 25° С

Ион	1,0 н.	0,1 н.	0,01 н.	0,001 н.
H ⁺ в HCl	280	325,3	339,9	349,8
K ⁺ в KCl	54,6	63,18	69,26	73,52
Cl ⁻ в HCl	53,2	65,98	72,06	76,34

Повышение подвижности ионов с уменьшением концентрации связано с увеличением среднего расстояния между ними, что ведет к уменьшению взаимодействия их зарядов. Некоторую роль в увеличении подвижностей с концентрацией играет также уменьшение вязкости раствора.

Подвижности ионов сильно зависят и от природы растворителя. Существенным фактором служит изменение вязкости. Кроме того, это связано с тем обстоятельством, что ионы в растворах соединяются с некоторым числом молекул растворителя (сольватируются). Сольватация уменьшает подвижности ионов. Однако надо отметить, что величина сольватации обусловлена не только свойствами молекул растворителя, но и свойствами ионов растворенного вещества. Так, например, при сравнении электропроводности хлоридов щелочных металлов, казалось, можно ожидать, что наибольшую электропроводность будет иметь хлорид лития, так как ион лития имеет наименьшую массу и потому должен обладать наибольшей подвижностью. Однако из приведенных в таблице 36 опытных данных видно, что хлорид лития в водном растворе имеет самую малую электропроводность, т. е. ион лития оказывается менее подвижным, чем ионы других щелочных металлов.

Таблица 34

Электропроводность хлоридов щелочных металлов при 18° С

Соль	Электропроводность 0,01 н. растворов хлоридов	Электропроводность расплавленных хлоридов
LiCl	92,1	166,6
NaCl	102,0	135,5
KCl	122,4	103,5
CsCl	125,2	66,7

Это обусловлено тем, что ион лития, имея одинаковый заряд с ионами других щелочных металлов, из-за своего малого ионного радиуса обладает более сильным электрическим полем. Это более сильное поле, в свою очередь, способно удерживать большое количество полярных молекул воды. Поэтому ион лития сильнее гидратирован, чем ион Na⁺, K⁺, Cs⁺.

Электропроводность расплавленных хлоридов обнаруживает закономерное уменьшение подвижностей при возрастании размера иона. Этот факт объясняется тем, что в расплавленных солях ионы не имеют сольватных оболочек.

Электропроводность расплавленных солей играет большую роль в электрометаллургии, ряд процессов которой основан на электролизе, например получение алюминия из раствора глинозема в криолите, натрия — из хлорида натрия, магния — из хлорида магния и т. д.

§ 10. Практическое применение электропроводности

Изучение электропроводности растворов имеет не только большой теоретический интерес, но и позволяет решать ряд практических задач.

1. *Определение степени диссоциации.* Исходя из вышеизложенного, можно считать, что эквивалентная электропроводность при данном разбавлении λ_v пропорциональна степени диссоциации электролита в этом растворе:

$$\lambda_v = K\alpha, \quad (27)$$

где K — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы электролита. При бесконечном разбавлении раствора электролит полностью распадается на ионы. В этом случае $\alpha = 1$. Поэтому

$$\lambda_\infty = K \cdot \alpha = K. \quad (27a)$$

Следовательно, коэффициент пропорциональности K представляет собой эквивалентную электропроводность данного электролита при бесконечном разбавлении. Подставив в формулу (27a) λ_∞ вместо K , получаем:

$$\lambda_v = \lambda_\infty \alpha,$$

откуда находим, что:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad (28)$$

Эквивалентная электропроводность λ_v легко определяется опытным путем, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении λ_∞ вычисляется по таблицам (согласно закону Кольрауша).

2. *Определение константы диссоциации слабого электролита.* Если в формуле, выражающей закон разбавления,

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$$

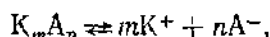
величину α выразить через $\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ и сделать соответствующие

преобразования, то получим:

$$K = \frac{\lambda_V^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda_V)} V \quad (29)$$

Это уравнение непосредственно связывает константу диссоциации с электропроводностью. Это соотношение также носит название закона разбавления.

3. *Определение растворимости труднорастворимых солей.* Из закона действующих масс следует, что для насыщенного раствора сильного электролита $K_m A_n$, диссоциирующего в растворе по уравнению



можно написать:

$$[K^+]^m [A^-]^n = K [K_m A_n] = \text{ПР}, \quad (30)$$

где $[K^+]$ и $[A^-]$ — концентрация соответственно катионов и анионов в *г-ион/л*, $[K_m A_n]$ — концентрация недиссоциированных молекул соли в *моль/л*, представляющая собой в присутствии избытка нерастворившейся соли постоянную величину, и ПР — произведение растворимости — величина при постоянной температуре постоянная.

В том случае, если мы имеем дело с бинарным электролитом, практически диссоциированным нацело, то

$$[K^+] = [A^-] = \sqrt{\text{ПР}} = C, \quad (31)$$

где C — растворимость данной соли в *моль/л*.

Растворимость и произведение растворимости труднорастворимых электролитов определяют из данных удельной электропроводности насыщенного раствора этого электролита.

Чтобы определить растворимость труднорастворимых солей, например хлорида серебра в воде, сначала измеряют электропроводность воды, в которой она будет растворена. Пусть удельная электропроводность воды равна $1,519 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Удельная электропроводность насыщенного раствора хлорида серебра, приготовленного на этой воде, оказалась равной $2,759 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Следовательно, электропроводность хлорида серебра равна:

$$\kappa_{\text{AgCl}} = 2,759 \cdot 10^{-6} - 1,519 \cdot 10^{-6} = 1,24 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Так как концентрация труднорастворимых солей очень мала, то их можно считать диссоциированными нацело.

Подвижности ионов Ag^+ и Cl^- соответственно равны: 53,8 и 65,2, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{Ag}} + l_{\text{Cl}} = 53,8 + 65,2 = 119 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$$

Эквивалентная электропроводность равна удельной, умноженной на число кубических сантиметров, в которых растворен 1 г-эке веществ:

$$\lambda_{\infty} = \kappa \cdot V$$

$$119 = 1,24 \cdot 10^{-3}$$

Отсюда определяем V , содержащий 1 г-эке хлорида серебра:

$$V = \frac{119}{1,24 \cdot 10^{-3}} = 0,96 \cdot 10^8 \text{ см}^3 = 0,96 \cdot 10^3 \text{ л}$$

Число молей в 1 л равно:

$$\frac{1}{0,96 \cdot 10^3} = 1,04 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

4. *Кондуктометрическое титрование.* Подвижность ионов H^+ и OH^- значительно выше, чем подвижность других катионов и анионов. В связи с этим растворы сильных кислот и сильных щелочей отличаются большей электропроводностью, чем растворы солей, получающихся из них. Если титруется разбавленный раствор гидроксида натрия разбавленным раствором соляной кислоты, у которых λ_{∞} соответственно равны 217,3 и 378,3 $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-эке}^{-1}$, то электропроводность раствора будет понижаться за счет образования из ионов водорода и гидроксид-ионов молекул воды. В момент полной нейтрализации в растворе будут только ионы Na^+ и Cl^- . Раствор будет иметь эквивалентную электропроводность:

$$\lambda_{\infty \text{NaCl}} = 43,3 + 65,3 = 108,6 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-эке}^{-1}$$

При дальнейшем прибавлении кислоты в растворе начнут появляться свободные ионы водорода H^+ , за счет которых станет увеличиваться электропроводность. Таким образом, в момент полной нейтрализации щелочи электропроводность раствора будет минимальной. Если построить диаграмму изменения электропроводности в зависимости от прибавления кислоты, откладывая на оси абсцисс количество кислоты в миллилитрах, добавляемое при титровании, а на оси ординат — значения удельной электропроводности, то получаются прямые, пересекающиеся под углом ABC в точке нейтрализации B (рис. 46).

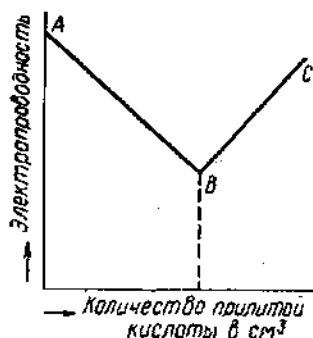


Рис. 46. Кривая кондуктометрического титрования

Таким путем можно титровать не только светлые, но и мутные и сильно окрашенные растворы, где невозможно применять цветные индикаторы. Этот метод определения точки эквивалентности получил название кондуктометрического титрования.

Исходя из того, что удельная электропроводность разбавленных растворов пропорциональна их концентрации, можно судить о количестве электроли-

та в растворе по его электропроводности. Этим методом пользуются для приближенного определения засоленности почв, для изучения динамики солевого режима почв, т. е. перемещения солей из одного почвенного горизонта в другой.

На измерениях электропроводности основано устройство электровлагомера — прибора для определения влажности зерна. Через определенную навеску спрессованного зерна пропускается постоянный ток и по показаниям гальванометра с помощью соответствующих таблиц определяется процент влаги в зерне.

Глава VI

ИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

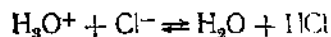
§ 1. Кислотно-основные равновесия в растворах

Согласно теории электролитической диссоциации С. Аррениуса свойства кислот обусловлены ионами водорода (H^+), а оснований — гидроксид-ионами (OH^-). Однако эта теория не объясняет, почему некоторые вещества, не содержащие гидроксид-ионы, обладают свойствами оснований. Так, например, аммиак как любое основание нейтрализует соляную кислоту с образованием хлорида аммония.

В начале XX в. (1923) возникла более общая теория кислот и оснований, предложенная Бренстедом и Т. М. Лоури. С точки зрения этой теории кислота рассматривается как донор протонов (ионов водорода), а основание — акцептор, т. е. кислота — это соединение, способное отдавать ионы водорода, а основание — их принимать. Так, например, при взаимодействии хлороводорода с водой

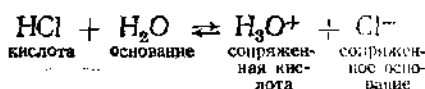


молекула HCl отдает протон молекуле воды, а вода принимает. Здесь HCl — кислота, а вода — основание. Можно представить и обратную реакцию, в которой ион гидроксония (H_3O^+), отдавая протон, будет играть роль кислоты, а Cl^- , принимая протон, — роль основания

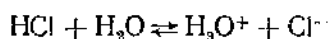


Ион гидроксония (H_3O^+) принято называть кислотой, сопряженной с основанием H_2O , хлорид-ион (Cl^-) — основанием, сопряженным с кислотой.

Взаимодействие HCl с водой можно представить в виде равновесной реакции:



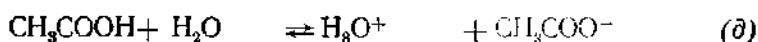
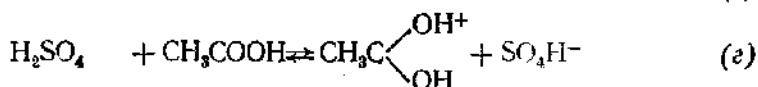
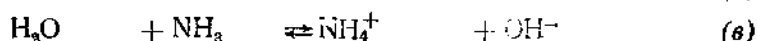
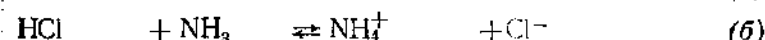
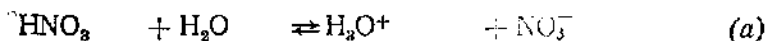
или



кислота 1 + основание 2 кислота 2 + основание 1

Все реакции, в которых принимают участие кислоты и основания, образуют кислотно-основные пары, соответствующие равновесиям, смещенным вправо или влево.

С этой точки зрения рассмотрим несколько примеров.



кислота 1 + основание 2 кислота 2 + основание 1

В уравнениях (а) и (д) вода — основание, а в уравнении (в) вода — кислота.

В реакции взаимодействия уксусной кислоты с водой и серной кислотой уксусная кислота по отношению к воде — кислота, а по отношению к серной кислоте — основание.

Благодаря малому радиусу и большой подвижности протон может переходить от одного вещества к другому. Вода имеет очень высокое сродство к протону ($Q_{\text{гидр}} \approx 1087,8$ кДж/г-ион). Поэтому многие вещества отдают свои протоны воде (диссоциируют на ионы). Как следует из рассмотренного примера (д), уксусная кислота имеет меньшее сродство к протону, чем вода, поэтому при растворении кислоты протоны переходят к молекулам воды.

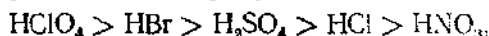
Процесс передачи протона является обратимым. В прямой реакции молекула уксусной кислоты передает протон молекуле воды, выступающей в качестве основания. В обратной реакции кислотой является ион гидроксония H_3O^+ , а основанием ацетат-ион. Согласно уравнению изотермы химической реакции Я. Г. Вант-Гоффа константа диссоциации характеризует сродство к протону:

$$\Delta G = -RT \left(\ln K_{\text{п.р.}} - \ln \frac{[\text{Кислота 2}][\text{Основание 1}]}{[\text{Кислота 1}][\text{Основание 2}]} \right), (1)$$

где квадратные скобки обозначают концентрации конечных и исходных веществ, $K_{\text{п.р.}}$ — константа протолитического равновесия.

По мере увеличения сродства к протону кислоты 1 $K_{\text{п.р.}}$ увеличивается. Поэтому уксусная кислота способна отнимать протон у более сильных кислот, например у серной кислоты (см. реакцию (г)). В этой реакции уксусная кислота проявляет уже свойства основания.

Таким образом, кислотные и основные свойства зависят не только от свойств молекул данного соединения, но и от свойств молекул вещества, с которыми они взаимодействуют. В растворах кислотно-основные свойства определяются прежде всего взаимодействием с растворителем. Так, например, кислотные свойства сильных кислот, растворенных в ледяной (т. е. в 100%-ной уксусной кислоте), уменьшаются в ряду



что позволяет судить о сродстве к протону в этих кислотах. Отсюда следует вывод, что сила кислот и оснований обуславливается легкостью, с которой они отдают или принимают протон. Кислота тем сильнее, чем легче она отдает протон, а основание, — чем легче оно принимает его.

Реакции, при которых происходит переход протонов, называются протолитическими. Они особенно характерны для кислот и оснований в водных растворах.

§ 2. Ионное произведение воды. Понятие о pH и pK

Водородный показатель. Химически чистая вода диссоциирует, равновесие диссоциации выражается уравнением:



кислота 1 + основание 2 \rightleftharpoons кислота 2 + основание 1

Константа протолитического равновесия воды очень мала. Так, при 25° С она равна:

$$K_{\text{п.р.}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \quad (3)$$

Поэтому в уравнении (3) концентрацию воды можно считать постоянной величиной. Выражая ее в молях на 1 л, получим:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Согласно уравнению (2) концентрации ионов H_3O^+ и OH^- в воде равны. Отсюда уравнение (3) можно записать:

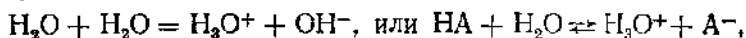
$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = (55,56)^2 K_{\text{п.р.}} = K_{\text{в.}} \quad (4)$$

т. е. произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов в любом водном растворе есть величина постоянная и называется ионным произведением воды. Ионное произведение воды $K_{\text{в.}}$ не следует путать с константой протолитического равновесия воды, так как последняя в $(55,56)^2$ раза меньше.

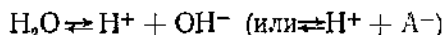
Если в уравнение (4) подставим значение $K_{\text{п.р.}}$, равное $3,24 \cdot 10^{-18}$, то получим числовое значение $K_{\text{в.}}$ при 25° С

$$K_{\text{в.}} = 55,56^2 \cdot 3,24 \cdot 10^{-18} = 10^{-14}$$

Константа протолитического равновесия отличается от константы диссоциации (термодинамической) воды или соответственно кислоты K_a . Отличие заключается в том, что уравнение протолитической реакции записывают в виде:



где HA — кислота; A^- — анион, а уравнение реакции электролитической диссоциации по теории Аррениуса



Так как
$$K_{\text{п.р}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \text{ и } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

то соотношение между $K_{\text{п.р}}$ и термодинамической константой диссоциации кислоты K_a выражается равенством

$$K_a = K_{\text{п.р}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (5)$$

т. е. K_a в 55,56 раза больше $K_{\text{п.р}}$. Так,

$$K_{a, \text{H}_2\text{O}} = K_{\text{п.р}} [\text{H}_2\text{O}] = 3,24 \cdot 10^{-18} \cdot 55,56 = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

В справочниках приводятся значения K_a . Значение в уравнении (1) остается неизменным независимо от того, какая константа — $K_{\text{п.р}}$ или K_a будет подставлена в уравнение. В этом легко убедиться, подставив значения констант и концентрации компонентов, участвующих в процессе.

Во всех дальнейших расчетах будем пользоваться величиной K_a и вместо $[\text{H}_3\text{O}^+]$ записывать $[\text{H}^+]$.

Диссоциация воды — процесс эндотермический, поэтому при повышении температуры величина ионного произведения воды быстро возрастает:

$^{\circ}\text{C}$	0	10	20	25	30	40	50	60	70	80	1000
$K_w \cdot 10^{14}$	0,13	0,36	0,86	1,00	1,89	3,8	5,95	12,6	21	34	74

Так как при диссоциации образуется одинаковое число ионов H^+ и OH^- , то концентрация каждого рода этих ионов в воде при 25°C будет равна 10^{-7} г-ион/л:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}, \quad \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ (г-ион/л)}$$

Величина ионного произведения остается постоянной при неизменной температуре не только в воде, но и в любом водном растворе кислот, щелочей и солей. Связанные между собой ионным произведением $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, концентрация гидроксид-ионов и водорода являются величинами сопряженными. Следовательно, если добавлением кислоты увеличивают концентрацию водородных ионов, то одновременно во столько же раз уменьшается концентрация гидроксид-ионов. В результате произведение концент-

раций ионов не меняется. Вследствие постоянства ионного произведения воды концентрацию одного из ионов вычисляют по известной концентрации другого:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}, \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \quad (6)$$

Каждое из этих уравнений показывает, что увеличение концентрации одного из ионов неизбежно связано с таким же уменьшением концентрации другого. Таким образом, в любом водном растворе одновременно присутствуют как водородные, так и гидроксид-ионы, и ионное произведение их K_w остается постоянным при $t = 25^\circ \text{C}$ и равным 10^{-14} .

Концентрация $[H^+]$, с которой приходится иметь дело на практике, обычно выражается малыми величинами. Например, самая кислая жидкость организма человека — желудочный сок — имеет концентрацию $[H^+]$ около 10^{-1} г-ион/л, а концентрация $[H^+]$ в слюне — около 10^{-6} г-ион/л и т. д.

Для удобства реакцию раствора по предложению В. Соренсена (1920) характеризуют не концентрацией водородных ионов, а десятичным логарифмом концентрации водородных ионов с обратным знаком. Это величина называется водородным показателем и обозначается символом рН ($\text{pH} = -\lg [H^+]$), т. е. водородный показатель — это отрицательный логарифм концентрации водородных ионов.

Для чистой воды при 25°C $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$. Для кислых жидкостей $\text{pH} < 7$, для щелочных — $\text{pH} > 7$.

Заменяя концентрацию водородных ионов через водородный показатель, мы можем реакцию среды всех градаций растворов от сильнокислых через нейтральные к сильнощелочным выразить единой шкалой рН.

10^0	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
Усиление кислотности							Усиление щелочности							
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Сильно кислая			Слабо кислая			Нейтральная		Слабо щелочная			Сильно щелочная			

В биологических и химических процессах водородные ионы занимают особое положение среди других ионов. Так, активность ферментов, при помощи которых осуществляется синтез и разложение химических веществ в живой клетке, непосредственно зависит от концентрации водородных ионов. Каждый фермент имеет определенную величину рН, оптимальную для его действия. Концентрация водородных ионов имеет большое значение в жизнедеятельно-

сти микроорганизмов. Установлено, например, что дифтерийный микроб лучше развивается при рН в пределах 7,3—7,6, микроб кишечной палочки при рН 6—7. В прямой зависимости от рН находится деятельность почвенных микроорганизмов. Например, активная фиксация азота микробами наблюдается при рН 7,2. Отношение высших растений к рН почвы также различно. Так, например, овес, репа, картофель, рожь дают наивысшие урожаи при рН около 5; пшеница, ячмень, свекла, люцерны лучше развиваются при нейтральной реакции почвы или даже при слабощелочной. По видовому составу луговой растительности можно определить рН почвы. Например, присутствие растения щучки (*Deschampsia flexuosa*) указывает на рН почвы 3,5—3,9; преобладание осоки (*Carex*) на рН в пределах 4,5—4,9; большое количество мать-и-мачехи (*Tussilago farfara*) — на рН 7,5—7,9 и т. д.

Искусственно изменяя рН среды, например внесением в почву известня или суперфосфата, можно регулировать и изменять бактериальное население почвы, способствовать ее нитрификации и т. д. Огромное влияние концентрация водородных ионов оказывает на функциональную деятельность отдельных органов и тканей высших животных и человека.

Концентрация водородных ионов оказывает влияние на основные физико-химические свойства веществ и растворов: растворимость, фильтрацию, диализ, поверхностное натяжение, вязкость, устойчивость, осмотическое давление, набухание и т. д. Вот почему определение концентрации водородных ионов нашло применение во всех областях химии, биологии, физиологии, бактериологии, медицины, сельского хозяйства и техники.

Понятие о рК. В соответствии с протолитической теорией кислоты тем сильнее, чем легче она отдает протон. Силу кислот удобнее характеризовать отрицательным логарифмом константы диссоциации pK_a :

$$pK_a = -\lg K_a$$

Для сильных кислот pK_a отрицательны:

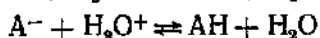
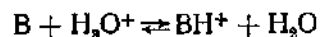
H_2SO_4	$K_a = 10^8$	$pK_a = -8$
HCl	$K_a = 10^3$	$pK_a = -3$
HNO_3	$K_a = 10^2$	$pK_a = -2$

Для слабых кислот pK_a положительны:

HNO_2	$K_a = 4 \cdot 10^{-4}$	$pK_a = +3,4$
CH_3COOH	$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$	$pK_a = +4,75$
HCN	$K_a = 4,4 \cdot 10^{-10}$	$pK_a = +9,4$

Из приведенных выше данных следует, что, чем слабее кислота, тем больше pK_a кислоты.

Сила оснований оценивается по их способности принимать протон иона H_3O^+



Для оснований нет необходимости устанавливать шкалу основности, для этого достаточно знать константу кислотности K_a сопряженных кислот, т. е. пар BH^+/B или AH/A^- относительно кислотно-основной пары $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. В случае оснований

$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}, \quad \text{p}K_a = -\lg K_a$$

§ 3. Активная и аналитическая (титруемая) кислотность

Аналитическая или титруемая кислотность равна концентрации кислоты, выраженной в *г-экв/л* (нормальности раствора). Так, титруемая кислотность нормальных растворов всех кислот одинакова и равна 1 г кислотного водорода на 1 л раствора, у десятикратных растворов 0,1 г/л ионов H^+ и т. д.

Активная кислотность равна концентрации свободных ионов гидроксония H_3O^+ и непосредственно связана с величиной pH раствора, так как pH равен отрицательному логарифму активной концентрации ионов водорода:

$$a_{\text{H}^+} = \alpha C_{\text{H}^+} \quad \text{в случае слабых кислот}$$

$$\text{или } a_{\text{H}^+} = f C_{\text{H}^+} \quad \text{в случае сильных кислот,}$$

где a_{H^+} — активная кислотность; C_{H^+} — аналитическая кислотность; α и f — степень диссоциации и средний коэффициент активности.

В таблице 35 сопоставлены аналитическая (титруемая) и активная кислотности для нормальных растворов некоторых кислот.

Таблица 35

Аналитическая и активная кислотность некоторых кислот

Кислота	Степень диссоциации кислоты в нормальном растворе	Кислотность нормального раствора в г/л	
		аналитическая	активная
HCl	0,79	1	0,79
HNO ₃	0,82	1	0,82
HCN	0,000036	1	0,000036
CH ₃ COOH	0,0034	1	0,0034

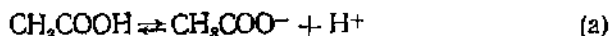
Данные таблицы показывают, что различные кислоты при одинаковой аналитической кислотности резко отличаются между собой по активной кислотности. В отношении оснований можно отметить, что химическая активность оснований определяется не их аналитической концентрацией, а активной концентрацией ионов OH^- . Из сказанного следует, что для определения концентрации свободных ионов водорода (активной концентрации) нельзя пользоваться обычным методом титрования, а необходимы специальные методы. К ним относятся: индикаторный, или колориметрический, электрометрический и определение концентрации водородных ионов с помощью буферных смесей.

§ 4. Буферные смеси

Разбавленные растворы сильных кислот и оснований, обладающие слабокислой или слабощелочной реакциями, характеризуются непостоянством pH. Незначительные загрязнения, попадающие в разбавленные растворы кислот или щелочей из атмосферы или вследствие выщелачивания солей из стекла, могут заметно изменить значение pH раствора.

Если же взять смесь, например, уксусной кислоты с ее солью (ацетатом натрия CH_3COONa), то такая смесь сравнительно стойко сохраняет постоянство pH раствора. Можно к смеси добавить небольшое количество кислоты или щелочи, а также разбавить эту смесь, но pH раствора при этом почти не изменится. Такое свойство раствора стойко сохранять свою реакцию в определенных пределах pH называется буферным действием. Растворы, обладающие буферным действием, получили название буферных смесей. Они состоят из смесей слабых кислот и их солей с сильными основаниями или слабых оснований и их солей с сильной кислотой.

Рассмотрим механизм действия буферной смеси на примере так называемой ацетатной смеси, содержащей в растворе уксусную кислоту с ее натриевой солью. В растворе уксусной кислоты имеет место равновесие:



Константа ее диссоциации:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (6)$$

Отсюда находим концентрацию водородных ионов:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (8)$$

Степень электролитической диссоциации уксусной кислоты незначительна, поэтому в растворе преобладают ее недиссоциированные молекулы. Добавление к водному раствору уксусной кислоты ацетата натрия, почти нацело распадающегося в водных растворах на ионы Na^+ и CH_3COO^- , настолько подавляет диссоциацию уксусной кислоты, что концентрация недиссоциированных молекул будет почти равна общей концентрации уксусной кислоты в растворе, которую обозначают так: $C_{\text{кислота}}$. Таким образом, в формуле (в) значение CH_3COOH можно просто обозначить $C_{\text{кислота}}$. Далее, в связи с подавлением диссоциации уксусной кислоты величина концентрации иона CH_3COO^- будет приблизительно равна общей концентрации соли в растворе $C_{\text{соль}}$, так как ионы CH_3COO^- образуются практически только в результате диссоциации ацетата натрия CH_3COONa , а электролитическая диссоциация уксусной кислоты в присутствии ее натриевой соли настолько незначительна, что ею можно пренебречь.

Соответственно заменим в формуле (в) $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ и $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{кислота}}}{C_{\text{соль}}} \quad (6)$$

Такие же рассуждения можно применить для смеси слабого основания и соли с сильной кислотой и вывести формулу:

$$[\text{OH}^-] = K_a \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}}} \quad (7)$$

Константа электролитической диссоциации кислоты K при данных условиях постоянна, поэтому согласно уравнению (7) определение концентрации ионов зависит только от отношения концентраций кислоты и соли, взятых для приготовления буферной смеси, и не зависит от абсолютного значения концентраций. Вследствие этого при разбавлении буферного раствора концентрация водородных ионов должна оставаться неизменной.

Однако в действительности при сильном разбавлении величина pH буферного раствора несколько изменяется. Как известно, между ионами, образующимися при диссоциации соли, возникает взаимодействие, которое определяется коэффициентом активности. Приближенно для разбавленных растворов коэффициент активности можно заменить степенью диссоциации α . Тогда формулы (7,8) следует писать:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{кислота}}}{C_{\text{соль}} \alpha}, \quad (7a)$$

$$[\text{OH}^-] = K_a \frac{C_{\text{основание}}}{C_{\text{соль}} \alpha} \quad (8a)$$

Таблица 36

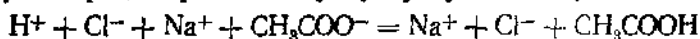
Влияние разбавления на pH ацетатной буферной смеси

	Концентрация кислоты и соли в г-экв/л		
	0,1	0,01	0,001
$\alpha_{\text{CH}_3\text{COONa}}$	0,79	0,87	1
α_{H^+}	$2,36 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
pH	4,62	4,67	4,74

В таблице 36 приведены данные о влиянии разбавления на изменение pH буферного раствора.

Как следует из данных этой таблицы, значение pH буферного раствора при больших разбавлениях несколько повышается. Но так как измерения концентрации водородных ионов редко производят с точностью, большей второго десятичного знака, поэтому при работе с буферными растворами можно пользоваться формулами (7) и (8), пренебрегая степенью диссоциации соли, особенно при сравнительно небольших разбавлениях.

В отличие от раствора, содержащего только кислоту (или только основание), буферная смесь сильно ослабляет возможность изменения концентрации водородных ионов в ту или иную сторону. Действительно, если к ацетатной смеси добавить соляной кислоты, то последняя вступает в обменную реакцию с ацетатом натрия, образуя хлорид натрия и слабую уксусную кислоту:



Буферная смесь поддерживает pH постоянным только при условии, что количество прибавляемых к раствору сильной кислоты или сильного основания не превышает определенной предельной величины. Предел, в котором проявляется буферное действие, называется буферной емкостью. Численное значение буферной емкости (B) определяется числом грамм-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 л буферной смеси, чтобы изменить значение pH на единицу, что можно выразить уравнением:

$$B = \frac{\text{г-экв/л}}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}, \quad (9)$$

где г-экв/л — число грамм-эквивалентов щелочи или кислоты, добавляемой к буферному раствору, а $\text{pH}_2 - \text{pH}_1$ равно единице.

Величина буферной емкости зависит: 1) от концентрации компонентов буферной смеси и 2) от отношения между этими концентрациями. С увеличением концентрации компонентов буферной смеси увеличивается резерв, с помощью которого удерживается постоянство pH.

Наибольшая величина буферной емкости любой буферной смеси достигается при равенстве эквивалентных концентраций обоих компонентов:

$$C_{\text{соль}} = C_{\text{кислота}} \text{ или } C_{\text{соль}} = C_{\text{основание}}$$

В таком буферном растворе концентрация водородных ионов равна константе диссоциации $[H^+] = K$ или $pH = pK$.

Устойчивость буферного раствора, где $[H^+] = K$ определяется тем, что переход определенного количества грамм-эквивалентов из знаменателя в числитель или обратно в этих условиях вызывает минимальное изменение отношения $C_{\text{кислота}} : C_{\text{соль}}$. Таким образом, буферные смеси обладают следующими свойствами:

1. Концентрация водородных ионов буферных смесей мало зависит от разбавления.

2. Добавление к буферным смесям небольших количеств сильной кислоты или сильного основания очень мало изменяет концентрации в них ионов водорода (в пределах буферной емкости раствора).

3. Величина буферной емкости зависит от концентрации компонентов буферной смеси и от отношения между этими концентрациями. С увеличением концентрации компонентов буферной смеси увеличивается ее буферная емкость.

Максимальное буферное действие проявляется в случае, если кислота и соль присутствуют в растворе в эквивалентных количествах.

Буферные смеси имеют большое значение для живых организмов, поддерживая постоянство pH в крови и тканях. Буферной смесью крови является карбонатная смесь, состоящая из $NaHCO_3$ и CO_2 , а также отчасти фосфатные смеси, состоящие из дигидрофосфата и гидрофосфата ($NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$), белковые буферные смеси — гемоглобин, альбумины, глобулины и др. Большое значение для организмов имеет также постоянство pH растворов внешней среды. Почвенные растворы также обладают буферностью, обусловленной содержанием в них гидрокарбонатов, фосфатов и др.

Буферные смеси находят применение в химических лабораториях при определении pH растворов колориметрическим (индикаторным) методом.

§ 5. Колориметрический метод определения pH

Колориметрический метод определения активной концентрации ионов водорода основан на применении веществ, называемых индикаторами, окраска которых зависит от pH раствора.

Как известно из курса аналитической химии, индикаторами являются некоторые органические вещества, содержащие хромофорные группы. При изменении pH среды в молекулах индикаторов происходят таутомерные (внутримолекулярные) перегруппи-

ровки, в результате которых появляются или разрушаются окрашенные группы.

Формально индикатор можно рассматривать так же, как слабую кислоту HInd или слабое основание IndOH, у которых молекулярная и ионная формы имеют различную окраску. Например, если индикатор является слабой кислотой, то в кислом растворе он практически весь будет находиться в молекулярной форме HInd, а в щелочной — в виде ионов Ind⁻. Соответственно будет различаться и его окраска.

Так как для реакции диссоциации индикатора



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}, \quad (11)$$

то

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}, \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Если принять, что окраска индикатора изменяется, когда половина индикатора распадается на ионы, т. е. когда $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$, тогда $[\text{H}^+] = K_a$ и $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Водородный показатель, равный $\text{p}K_a$ индикатора, принято считать за точку перехода окраски индикатора.

При одинаковой интенсивности окраски обеих форм индикатор принимает в точке перехода промежуточную окраску. Например, индикатор метиловый оранжевый в недиссоциированной форме окрашен в оранжевый цвет, в щелочном растворе имеет желтую окраску и в кислом растворе — розовую. В обе стороны от этой точки окраска постепенно возрастает до красной — в одну сторону и до желтой — в другую.

Полное изменение окраски индикаторов от HInd до Ind⁻ происходит приблизительно в пределах двух единиц pH. Область значений pH, в которой происходит различимое глазом изменение цвета индикатора, называется **интервалом** или **областью перехода окраски индикатора**. У фенолфталеина этот интервал лежит в границах pH 8,0—9,8, у метилового оранжевого — при pH 3,1—4,4, у лакмуса — в границах pH 5—8. Отсюда следует, что причиной различного положения области перехода у разных индикаторов является различие в величине констант диссоциации их.

Индикаторы, имеющие большие константы диссоциации (т. е. более склонные к распаду на ионы), меняют свою окраску при меньших значениях pH, и наоборот. Например, константа диссоциации метилового оранжевого $K_a = 4,6 \cdot 10^{-4}$ гораздо больше, чем у фенолфталеина $K_a = 8 \cdot 10^{-10}$.

Область перехода и константа диссоциации важнейших индикаторов представлены в таблице 37.

Константа диссоциации и область перехода важнейших индикаторов

Индикатор	K_a	Область перехода	Переходы окраски
Метиловый оранжевый	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,1—4,4	Красная — желтая
Метиловый красный	$1,05 \cdot 10^{-5}$	4,2—6,2	Красная — желтая
Лакмус	10^{-7}	5—8	Красная — синяя
Феноловый красный	$1,4 \cdot 10^{-8}$	6,8—8,0	Желтая — красная
Фенолфталеин	$8 \cdot 10^{-10}$	8,0—10	Бесцветная — малиновая

Среди приведенных в таблице индикаторов имеются такие, которые изменяют окраску только в кислой среде (метиловый красный), другие — в щелочной (фенолфталеин) и только некоторые из них (лакмус и феноловый красный) имеют одну окраску в кислой среде, другую — в щелочной. Поэтому об индикаторах нельзя говорить как о веществах, изменение цвета которых показывает кислую или щелочную среду, так как это вещества, показывающие разное значение pH раствора. Для определения pH раствора нужно исследовать его несколькими индикаторами. Последние подбирают таким образом, чтобы изменение окраски происходило при постепенно возрастающем pH. Так, например, если метиловый оранжевый в испытуемом растворе приобретает желтый цвет, то это значит, что pH этого раствора не ниже 4,4. Если же при испытании этого же раствора при помощи метилового красного окраска его остается красной, значит, pH выше 6,2. Отсюда заключаем, что pH раствора, исследуемого нами, лежит между 4 и 6,2. Подбирая индикаторы, имеющие определенные различные константы диссоциации, можно сблизить пределы и более точно найти значение pH раствора.

Колориметрическое определение pH состоит в следующем: готовят ряд стандартных буферных растворов с возрастающими значениями pH и добавляют к каждому из них несколько капель индикатора. Таким образом, в области перехода окраски индикатора получают цветную шкалу. Затем такое же количество индикатора добавляют к исследуемому раствору и сравнивают в компараторе его окраску с окраской стандартных растворов. Совпадение окраски растворов указывает на совпадение pH испытуемого раствора со значением pH стандартного раствора.

Колориметрический метод определения pH имеет ряд недостатков. Во-первых, он недостаточно точен: pH измеряется с точностью до 0,2. Во-вторых, индикатор сам является слабой кислотой или щелочью, и прибавление его к исследуемому раствору вызывает смещение равновесия:

$$[H^+] = K_a \frac{[HInd]}{[Ind^-]},$$

т. е. $[H^+]$ после смешивания индикатора с раствором будет выражать концентрацию $[H^+]$, обусловленную и испытуемым раствором, и индикатором одновременно, между тем как задачей ставится определение рН раствора. Это обуславливает так называемую кислотную или щелочную ошибку индикатора, которая может быть существенной в отношении растворов малой концентрации и с малым буферным действием.

Оказывается, что в присутствии многих нейтральных солей и белков область перехода окраски индикатора часто меняется, что приводит к большому искажению результатов (солевая ошибка и белковая ошибка). Белковая ошибка обусловлена тем, что белок, присутствующий в исследуемом растворе, адсорбирует индикатор. Искажение результатов получается и вследствие изменения температуры. С повышением температуры изменяется константа диссоциации индикатора. Кроме того, при работе по этому методу возникают затруднения, если исследуемые растворы окрашены или мутны.

Глава VII

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ И РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

§ 1. Гальванический элемент и электролизер

При протекании окислительно-восстановительных реакций электроны от вещества-восстановителя переходят к веществу-окислителю. При этом химическая энергия освобождается в виде теплоты. Если же окислитель разделить от восстановителя каким-либо третьим раствором электролита и соединить их между собой металлическим проводником, то тогда реакция восстановления будет протекать на одном конце металлического проводника, реакция окисления — на другом, а электроны, освобождающиеся при реакции окисления, будут перетекать по металлу к окислителю. При этом химическая энергия реакции будет превращаться в электрическую.

Устройство, в котором химическая энергия самопроизвольно превращается в электрическую, называется химическим источником тока (ХИТ) или гальваническим элементом. Гальванический элемент состоит из двух или нескольких соприкасающихся друг с другом растворов электролитов, в которые погружены металлические пластинки — электроды, соединенные между собой внешним проводником. Электрод, на котором протекает реакция восстановления, называется катодом, а электрод, на котором протекает реакция окисления, — анодом.

Реакции, протекающие с участием электронов на поверхности катода и анода, называются электрохимическими.

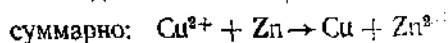
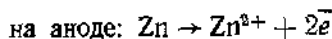
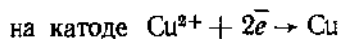
На катоде: $Ox + ze^- \rightarrow Red$ (катодная реакция) (а)

На аноде: $Red' \rightarrow Ox' + ze^-$ (анодная реакция) (б)

Суммарная окислительно-восстановительная реакция:



В уравнениях реакций (а) и (б) Ox и Red — окисленная и восстановленная форма первого вещества, Red' и Ox' — восстановленная и окисленная форма второго вещества. Так, например, в гальваническом элементе Даниэля — Якоби, состоящем из электродов Zn (анод) и Cu (катод), погруженных в растворы соответствующих солей, Ox и Red первого вещества являются ионы меди и медь, а Red' и Ox' второго вещества — цинк и ионы цинка. При этом



Электрический потенциал катода больше, чем анода. Поэтому принято говорить, что в гальваническом элементе потенциал катода положителен, а анода — отрицателен. Потенциалы электродов зависят от природы электродных реакций, концентраций окисленной и восстановленной форм веществ, участвующих в электродной реакции, и от температуры.

Разность потенциалов электродов равна напряжению или электродвижущей силе (э.д.с.) гальванического элемента.

Схема гальванического элемента представлена на рисунке 47, а.

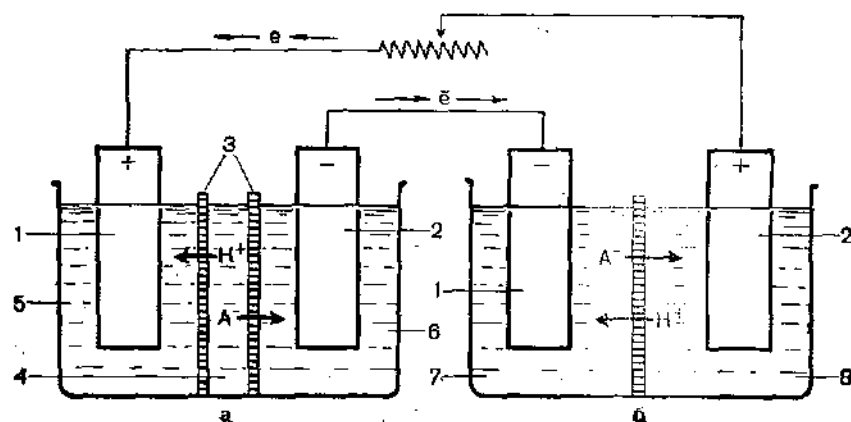


Рис. 47. Схема электрических цепей:

а — гальванический элемент; б — электролизер (внешняя цепь гальванического элемента замкнута на электролизер); 1 — катод; 2 — анод; 3 — пористые перегородки (диафрагмы); 4 — разделяющий электролит; 5 — раствор электролита I; 6 — раствор электролита II; 7 — катодит; 8 — анолит

Электроды и соединяющий их металлический проводник представляют собой внешнюю цепь, в которую могут быть включены различные устройства, потребляющие электрическую энергию (электромоторы, лампочки, сопротивления, электролизеры и т. д.). Во внешней цепи электричество переносится электронами.

Растворы или расплавы одного или нескольких соприкасающихся между собой электролитов составляют внутреннюю цепь. Во внутренней цепи электричество переносится ионами. Катионы движутся к катоду, а анионы — к аноду. Электроды изготавливают из электропроводящих материалов (из металлов, в ряде случаев из графита). Вещество анодов из большинства металлов при протекании анодной реакции окисляется и анод растворяется (растворимые аноды). В этом случае восстановителем является металл.

Нерастворимые аноды изготавливают из трудноокисляющихся платины, золота, графита. Если вещество анода не способно окисляться, то восстановитель должен содержаться в растворе электролита. Так, например, на платиновом аноде будут окисляться ионы Sn^{2+} до Sn^{4+} , если на платиновом катоде восстанавливаются ионы Fe^{3+} до Fe^{2+} .

В замкнутом гальваническом элементе на катоде расходуется окисленная форма первого вещества, а на аноде — восстановленная форма второго вещества и соответственно увеличивается количество продуктов электродных реакций (восстановленной формы первого вещества и окисленной формы второго).

Устройство, в котором за счет подводимой извне электрической энергии совершаются химические превращения, называется электролизером или электролитической ванной (рис. 47, б). Электролит в катодном пространстве называется католитом, а в анодном — анолитом. Электролизер заполняется одним раствором. В случаях, когда продукты катодной и анодной реакций по различным причинам не должны смешиваться, катодное и анодное пространство разделяют пористой перегородкой (диафрагмой). Электроны поставляются на катод и «отсасываются» от анода внешним источником тока. Во внутренней цепи катионы, как и в гальваническом элементе, движутся к катоду, а анионы — к аноду. Полярность электродов в электролизере противоположна таковой в гальваническом элементе, т. е. катод в электролизере отрицателен, а анод — положителен.

Между количеством электричества, прошедшего через электролизер, и количеством прореагировавших на электродах веществ существует пропорциональность, установленная М. Фарадеем в 1833 г.

Первый закон Фарадея устанавливает, что количество вещества, которое окисляется на аноде или восстанавливается на катоде, пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит:

$$m = KQ = KIt, \quad (1)$$

где m — масса вещества в граммах; Q — количество электричества; I — сила тока в амперах; t — время в секундах.

Согласно второму закону Фарадея масса веществ, выделенных при электролизе на электродах равными количествами электричества, пропорциональна их химическим эквивалентам \mathcal{E} . При $Q = \text{const}$

$$\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2} = \frac{m_3}{\mathcal{E}_3} = \dots = n, \quad (2)$$

где n — количество грамм-эквивалентов выделившегося вещества. При протекании во внешней цепи $6,02296 \cdot 10^{23}$ электронов на катоде и аноде восстановится и соответственно окислится по 1 *г-экв* веществ. Это количество электричества называется Фарадеем (F):

$$F = 96491,4 \approx 96\,500 \text{ (кл)} \quad (3)$$

Если для превращения n *г-экв* вещества требуется Q кулонов электричества, то

$$n = \frac{Q}{96\,500} \quad (4)$$

Подставив в уравнение (2) значение n из уравнения (4), получим:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{96500} \quad Q = \frac{\mathcal{E}}{96500} I \cdot t \quad (5)$$

Уравнение (5) объединяет первый и второй законы Фарадея.

Приравняв правые части уравнения (1) и (5), получим:

$$K = \frac{\mathcal{E}}{96500} \quad (\text{г} \cdot \text{а}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}) \quad (6)$$

Коэффициент пропорциональности K в уравнении (1) равен количеству граммов вещества, которое выделяется при прохождении через электрод 1 кл электричества, и называется электрохимическим эквивалентом данного вещества.

§ 2. Основные этапы развития электрохимии

Электрохимия ведет свое начало от опыта итальянского врача Луиджи Гальвани (1791). Он обнаружил появление электричества при соприкосновении с мышцей лягушки двух разнородных металлов. Итальянский физик Александро Вольта показал, что источником электрического тока является не мышца, как считал Л. Гальвани, а металлы и тканевая жидкость. А. Вольта изготовил элемент, в котором тканевая жидкость мышц была заменена сушью, смоченным раствором соли, а в качестве металлов были взяты диски из меди (или серебра) и цинка (или олова).

В XIX в. было разработано большое количество гальванических элементов, в которых использовались самые разнообразные окислительно-восстановительные реакции. В качестве окислителей и восстановителей брались вещества во всех трех агрегатных состояниях.

Разработка гальванических элементов повлекла за собой открытие электролиза (Г. Дэви, М. Фарадей).

После изобретения динамо-машины (70-е годы XIX в.) электролиз нашел широкое применение при нанесении металлических покрытий (гальваностегия), в гальванопластическом копировании — гальванопластика (Б. С. Якоби), при электрохимическом оксидировании алюминия, магния, железа и их сплавов.

В результате дальнейшего развития техники электролиза и энергетической базы стало возможным получение электровосстановлением алюминия, магния, щелочных и щелочноземельных металлов, хрома, титана и др. Электровосстановлением извлекают металлы из бедных руд (электроэкстракция), осуществляют очистку технических металлов, полученных огневым способом (электрорафинировка).

Электроокислением получают фтор, хлор и его кислородные соединения, перманганат калия, пероксид водорода, персульфат и др. Электролизом получают также едкие щелочи, оксид свинца (IV) и многие другие как неорганические, так и органические вещества.

Современная теория гальванического элемента возникла в 70—80-е годы XIX в. Ее основоположниками являются И. В. Гиббс, Г. Л. Гельмгольц, В. Нернст.

Электрохимическая кинетика как раздел электрохимии возникла уже в нашем столетии и особенно бурное развитие получила в последние десятилетия (работы И. Тафеля, М. Фольмера, А. Н. Фрумкина, И. А. Батлера, И. Бокриса, К. И. Феттера, Я. М. Колотыркина, П. Делахеза, Я. Гейровского и многих других).

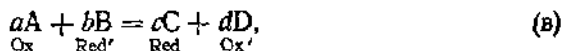
Успехи электрохимической кинетики позволили создать теорию коррозии и защиты металлов.

§ 3. Термодинамические соотношения между напряжением (э. д. с.) гальванического элемента и химической энергией

Независимо от того, протекает ли реакция по химическому или электрохимическому пути, энергетические изменения в системе остаются одинаковыми. Электрохимические реакции, подобно химическим, рассматривают с позиций термодинамики (термодинамика электродных равновесий) и кинетики (кинетика электродных процессов). Если химическую реакцию проводить в гальваническом элементе с очень малой скоростью, т. е. так, чтобы процесс практически не отклонялся от равновесного, то полезная работа электрического тока окажется равной максимальной работе реакции:

$$A = QE = -\Delta G, \quad (7)$$

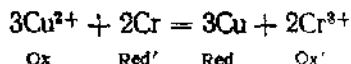
где Q — количество протекающего электричества (в Кл); E — напряжение (или э. д. с.) разомкнутого элемента (в в). При протекании химической реакции



где a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты, в процессе окисления — восстановления участвует n электронов. Величина n равна числу электронов z , которое отдает или принимает одна частица, умноженному на стехиометрический коэффициент этой частицы ν :

$$n = zv$$

Так, в реакции



участвует $(2 \cdot 3 = 3 \cdot 2)$ 6 электронов.

При окислении — восстановлении n *з-жв* вещества во внешней цепи гальванического элемента протечет nN_A электронов или nF кулонов электричества, где N_A — число Авогадро, F — число Фарадея. Поскольку $nF = Q$, то уравнение (7) примет вид:

$$A = nFE = -\Delta G \quad (7a)$$

Чем больше абсолютная величина изобарно-изотермического потенциала реакции, тем больше напряжение элемента. Из уравнения (7, а) получим:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (8)$$

Следовательно, электродвижущая сила элемента, как и изобарно-изотермический потенциал, является мерой химического сродства реагирующих веществ.

Изобарный потенциал химической реакции связан с константой ее равновесия и начальными активностями исходных и конечных веществ уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа (гл. III):

$$-\Delta G = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (9)$$

Подставив в уравнение (9) значение E из уравнения (8), получим:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (10)$$

Величина $\frac{RT}{nF} \ln K_a$ в уравнении (10) равна э.д.с. элемента, когда активности каждого из исходных и конечных веществ, участвующих в реакции, равны единице. Ее называют стандартной э.д.с. и обозначают через E° .

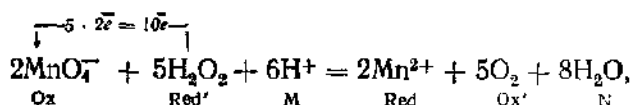
Заменив в правой части уравнения (10) первое слагаемое на E° , получим:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]^c [\text{Ox}']^d}{[\text{Ox}]^a [\text{Red}']^b} \quad (10a)$$

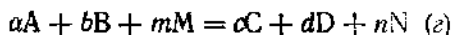
Уравнение (10a) показывает зависимость э.д.с. от состава раствора. Оно впервые было выведено немецким ученым В. Нернстом.

Кроме окислителя и восстановителя, в химической реакции, протекающей в водных растворах, могут принимать участие ионы H^+ , OH^- без изменения степени их окисления и молекулы воды.

Например, при взаимодействии перманганата калия с пероксидом водорода в кислой среде в реакции, кроме окислителя ионов MnO_4^- и восстановителя — H_2O_2 , принимают участие ионы H^+ :



т. е. в общем случае уравнение химической реакции имеет вид:



Э.д.с. электрохимической цепи для реакции (2) имеет вид:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{10F} \ln \frac{a_{\text{Mn}^{2+}}^2 a_{\text{O}_2}^5}{a_{\text{MnO}_4^-}^2 a_{\text{H}_2\text{O}_2}^5 a_{\text{H}^+}^6}$$

Активность воды в процессе реакции практически не изменяется (то же относится к чистым металлам и другим твердым веществам) и поэтому ее значение в уравнение не вводится.

В общем случае

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d a_N^n}{a_A^a a_B^b a_M^m} \quad (106)$$

Пользуясь уравнением Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT}, \quad (11)$$

найдем зависимость между изменением энтальпии реакции и э.д.с. элемента. Производная ΔG по температуре согласно уравнениям (7а) и (11)

$$-\frac{d(\Delta G)}{dT} = nF \left(\frac{dE}{dT} \right) = \Delta S \quad (12)$$

и далее:
$$\Delta H = \Delta G + TnF \left(\frac{dE}{dT} \right) = -nFE + TnF \left(\frac{dE}{dT} \right) \quad (13)$$

Производная $\frac{dE}{dT}$ представляет собой температурный коэффициент э.д.с., который определяется опытным путем.

Заменив в уравнении (13) ΔH тепловым эффектом реакции при постоянном давлении ($\Delta H = -Q_p$), получим:

$$Q_p = nFE - nFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \quad (13a)$$

Уравнение Гиббса — Гельмгольца (13a) устанавливает функциональную зависимость между тепловым эффектом реакции Q_p при постоянном давлении, максимальной работой (nFE) и температурным коэффициентом э.д.с. При положительном температурном коэффициенте э.д.с. электрическая энергия элемента оказывается

больше теплового эффекта реакции и элемент работает с поглощением теплоты (энтропия системы уменьшается). При отрицательном значении $\frac{dF}{dT}$ энтропия системы возрастает и часть энергии обесценивается в результате выделения теплоты.

Пользуясь приведенными термодинамическими уравнениями, по величине э.д.с. и температурному коэффициенту можно вычислить ΔS , ΔH , ΔG и K_c химической реакции, а по известным величинам ΔG и ΔH — э.д.с. и температурный коэффициент гальванического элемента.

§ 4. Равновесные электродные потенциалы

1. Скачки потенциала на границах фаз в электрических системах. При соприкосновении двух разнородных фаз их частицы могут вступать во взаимодействие. При этом на границе раздела происходит упорядоченное распределение положительных и отрицательных зарядов (ионов, электронов, диполей). Одна фаза приобретает избыток положительных зарядов, а другая — избыток отрицательных. В результате образуется двойной слой электрических зарядов с определенным скачком электрического потенциала в нем, подобно тому как это происходит при зарядке электрического конденсатора. Двойной электрический слой возникает вследствие: 1) перехода электронов, катионов или анионов из одной фазы в другую; 2) адсорбции дипольных молекул, катионов или анионов из одной фазы на другой фазе.

В гальваническом элементе и в электролизере имеются следующие границы раздела фаз (рис. 48):

- 1) металл (1) — металл (2);
- 2) металл-раствор электролита;
- 3) раствор электролита (1) — раствор электролита (2).

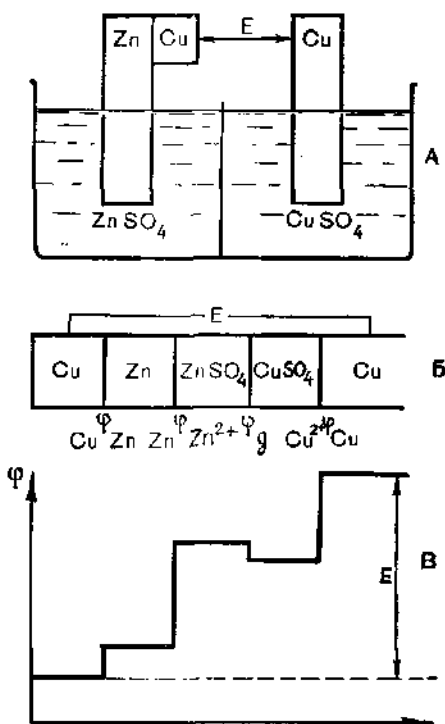


Рис. 48. Схема правильно замкнутого медно-цинкового элемента Даниэля — Якоби (А). Схема фазовых границ (Б). Схема уровней фазовых электрических потенциалов в гальванической цепи (В)

Внутренний контактный скачок потенциала $\mu_1 \Phi \mu_2$ возникает на границе двух металлов M_1 и M_2 вследствие неравенства их работы выхода электрона. Часть электронов зоны проводимости от металла с меньшей работой выхода электрона перейдет к металлу с большей работой выхода. При этом первый металл зарядится положительно, а второй — отрицательно. Величина внутреннего контактного потенциала находится в пределах 1 в.

Скачок потенциала на границе металл-раствор возникает вследствие перехода катионов металла в раствор или из раствора в металл.

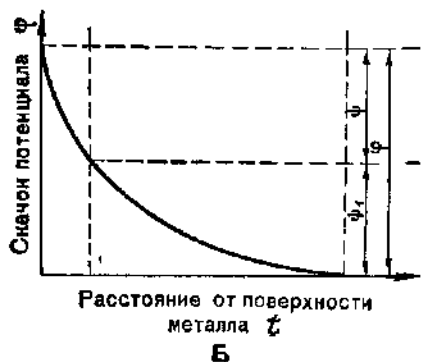
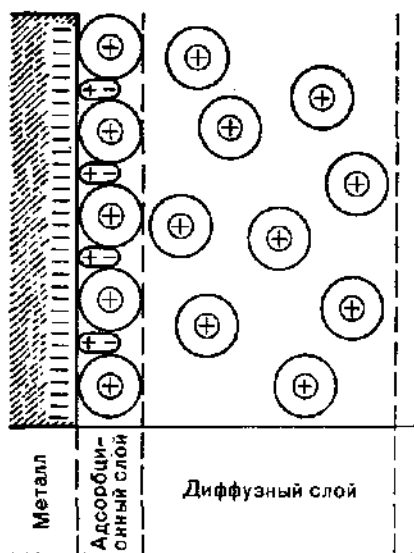


Рис. 49. Строение двойного электрического слоя на границе металл — раствор (А). Изменение потенциала в двойном электрическом слое (Б)

Если же металл электрода инертный и не способен отдавать катионы в раствор и в растворе нет катионов данного металла, то скачок потенциала может возникнуть, если в растворе имеется окисленная или восстановленная форма какого-либо другого вещества или обе его формы. Пусть, например, металлом является платина, а в растворе содержатся катионы Fe^{3+} , которые будут отнимать электроны у платины. Платина зарядится положительно, а прилегающий к металлу слой раствора — отрицательно. Преимущественный переход катионов из металлической фазы в раствор или из раствора в металлическую фазу, а также обмен электронами между частицами раствора и электродом определяется их окислительно-восстановительными свойствами.

Односторонний переход заряженных частиц на границе электрод — раствор ведет к возрастанию скачка потенциала и поэтому не может быть беспределельным. По мере возрастания скачка потенциала работа прямого перехода заряженных частиц увеличивается. Работа же обратного перехода соответственно уменьшается. В итоге наступает динамическое равновесие между концентрациями окисленной и восстановленной

формы вещества, которому будет отвечать определенный скачок потенциала.

Перешедшие в раствор катионы или оставшиеся в растворе избыточные анионы под влиянием электрического поля заряженного металла расположатся вблизи металла и образуют вторую обкладку двойного слоя (рис. 49).

Диффузионный скачок потенциала на границе раствор — раствор возникает вследствие неодинаковой подвижности катионов и анионов и градиента их концентраций. Ионы с большей подвижностью диффундируют в сторону второго электролита быстрее и образуют в растворе фронт одноименно заряженных ионов. Ионы с меньшей подвижностью удерживаются у этого фронта, образуя второй слой. В результате возникает двойной электрический слой со скачком потенциала φ_d .

Уравнения для вычислений диффузионного потенциала были выведены М. Планком (1890) и П. Гендерсоном (1907).

Для частного случая, когда соприкасаются два раствора одного и того же электролита, отличающихся концентрациями,

$$\varphi_d = \frac{RT}{F} \cdot \frac{l_a - l_k}{l_a + l_k} \ln \frac{a_1}{a_2}, \quad (14)$$

где a_1 и a_2 — активности первого и второго раствора.

Величина φ_d в большей мере зависит от разности подвижностей ионов $l_a - l_k$, чем от отношения активностей.

Диффузионный потенциал обычно не превышает 40 мВ. При точных измерениях э.д.с. его устраняют, помещая между двумя растворами более концентрированный третий раствор электролита, у которого подвижности катионов и анионов практически одинаковы (обычно растворы KCl или NH_4NO_3).

Адсорбционный потенциал возникает при адсорбции поверхностно-активных веществ или ионов. Если адсорбируются дипольные молекулы, то двойной слой и скачок потенциала находятся внутри

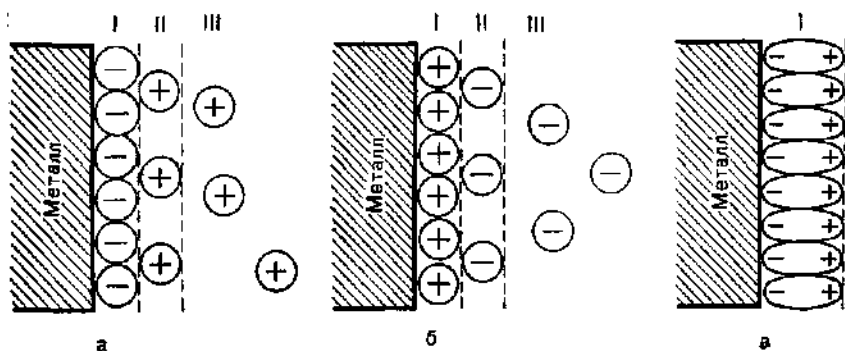


Рис. 50. Схема двойного электрического слоя при адсорбции на металле: а — анионов; б — катионов; в — дипольных молекул. I — первый адсорбционный слой; II — второй адсорбционный слой; III — диффузный слой.

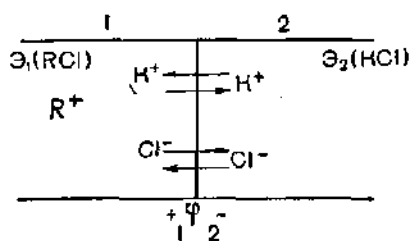


Рис. 51. Схема возникновения мембранного скачка потенциала

мономолекулярного слоя. Если адсорбируются ионы, то второй слой образуют ионы с противоположным зарядом (рис. 50).

Многие анионы и некоторые катионы (например, органические катионы аммония) способны адсорбироваться на одной именно заряженной поверхности металлов. Такая адсорбция получила название специфической и вызвана химическими

силами взаимодействия. Адсорбционный потенциал существенно влияет на скорость электродных реакций, но не влияет на равновесие в двойном слое.

Мембранный потенциал (или потенциал Ф. Г. Доннана) возникает в системах из двух растворов электролитов, разделенных полупроницаемой мембраной (рис. 51); при ионообменной адсорбции на границе ионит — раствор.

Поместим слева от мембраны электролит RCl, катионы R^+ которого не проходят через мембрану, а справа электролит KCl. Примем для простоты, что активности ионов Cl^- по обе стороны мембраны равны. Ионы K^+ и Cl^- проходят через мембрану. В результате диффузии часть катионов K^+ перейдет в левую часть системы и раствор слева получит избыточный положительный заряд, а справа — отрицательный. Возникший скачок потенциала $\pm \phi$ затрудняет диффузию ионов K^+ влево и облегчает диффузию ионов Cl^- вправо. В итоге по обе стороны мембраны активности катионов и анионов изменятся таким образом, что их произведения слева и справа окажутся равными:

$$1a_K 1a_A = 2a_K 2a_A, \quad (15)$$

где индексы К и А обозначают катионы и анионы.

Это и есть уравнение Доннана.

Найдено, что потенциал Доннана (ϕ_M) связан с равновесными активностями катионов или анионов по обе стороны мембраны уравнением

$$\phi_M = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_K}{1a_K} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1a_A}{2a_A} \quad (16)$$

при условии, что заряд катиона равен заряду аниона ($|z_K| = z_A$).

Возникновение скачка потенциала на границе ионит — раствор электролита (об ионитах см. гл. IX, § 14) также связано с установлением мембранного равновесия. В ионитах одни ионы (обменные группы) прочно закреплены в полимерной основе (матрице) и не проходят через фазовую границу, другие же ионы (противоионы обменных групп) подвижны и переходят в раствор.

2. Строение двойного электрического слоя на границе металл — раствор. Строение двойного электрического слоя на границе металл — раствор впервые было описано русским ученым Р. А. Колли в 1878 г. По его представлениям, двойной слой подобен плоскому конденсатору, обкладки которого расположены на расстоянии диаметра молекулы воды. Наружная обкладка образована слоем адсорбированных ионов. Подобные же представления были высказаны Л. Ф. Гельмгольцем (1879), Т. И. Гуи (1910) и Д. Чампеном (1913). Они показали, что тепловое движение приводит к десорбции части ионов с поверхности металла (рис. 49)¹, которые образуют диффузный (рассеянный) слой. Последний сжат до определенной толщины электрическим полем заряженного металла. Его толщина уменьшается с повышением заряда металла и концентрации ионов в растворе и увеличивается с повышением температуры. Толщина адсорбционного слоя равна радиусу гидратированного иона. Диффузный слой отсутствует, если металл не несет избыточного электрического заряда, а также в концентрированных растворах электролитов.

Общий скачок потенциалов ϕ , как показано на рисунке 49, равен падению ψ -потенциала в адсорбционном слое плюс падению ψ_1 -потенциала в диффузном слое:

$$\phi = \psi + \psi_1 \quad (17)$$

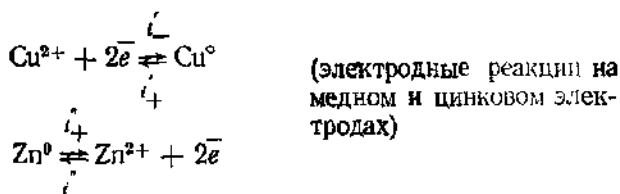
Толщина двойного слоя в водных растворах не превышает 0,002 мм.

3. Понятие о равновесном электродном потенциале. Электродвижущая сила является причиной, вызывающей движение электрических зарядов в электрической цепи. Она равна разности потенциалов, которая устанавливается на полюсах правильно разомкнутой цепи. При этом правильно разомкнутой считается цепь, в которой ее полюсы состоят из одного и того же металла (рис. 48).

Для определения э.д.с. к полюсам элемента необходимо приложить напряжение E , равное э.д.с. и противоположное по знаку. При этом условии ток в цепи отсутствует и система будет находиться в состоянии равновесия². Последнее означает, что масса электродов будет оставаться во времени постоянной и на электродах скорости прямых и обратных реакций будут равны.

¹ В развитии теории двойного слоя большую роль сыграли работы О. Штерна (1924) и советских ученых А. Н. Фрумкина, Б. В. Эршлера, М. И. Темкина, В. А. Плесскова и др.

² Необходимо отличать понятие о равновесии в электрохимической системе от равновесия в химической. В химической системе при достижении равновесия $\Delta G = 0$. В электрохимической системе равновесие на электродах достигается включением в цепь противоположно направленной и равной э.д.с., т. е. $\Delta G_1 + (-\Delta G_2) = 0$.



Знаками i_- , i_+ в электрохимии обозначают скорости катодных реакций, а i'_+ , i''_+ — скорости анодных реакций в $\text{a} \cdot \text{cm}^{-2}$. Скорость i_- называют катодным, а i_+ — анодным током. Катодному току приписывают отрицательный знак.

В состоянии равновесия $|i'_-| = i'_+ = i''_0$, а $i''_+ = |i''_-| = i''_0$, где i_0 называется током обмена электродной реакции.

Ток обмена i_0 характеризует скорость обмена частицами электрода с раствором. Как и скорость химической реакции, он зависит от природы реагирующих веществ, энергии активации реакции, температуры и концентрации окисленной и восстановленной форм вещества.

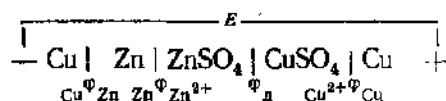
Надо иметь в виду, что в момент погружения металла в раствор его соли равновесия между металлом и ионами в растворе еще нет. Оно достигается через некоторое время. В зависимости от химического свойства металла к раствору в начальный момент будет наблюдаться преимущественный переход катионов из металла в раствор или катионов из раствора на металл. В первом случае металл будет заряжаться отрицательно, а во втором — положительно. В обоих случаях на границе металл — раствор будет возникать двойной электрический слой и скачок электрического потенциала, который уменьшает скорость прямого перехода и увеличивает скорость обратного перехода. В итоге скорости катодной и анодной реакций достигнут значения i_0 и установится предельное значение скачка потенциала на границе, характеризующего химическое сродство металла к раствору. Таким образом, каждой равновесной электродной реакции соответствует свое значение скачка потенциала на границе раздела фаз.

Необходимо подчеркнуть, что понятия «равновесный скачок потенциала», о котором до сих пор шла речь, и «равновесный электродный потенциал» отличаются.

Из курса физики известно, что в замкнутой электрической цепи алгебраическая сумма всех скачков потенциалов равна нулю, если обходить ее в каком-то одном направлении.

Правильно разомкнутую цепь элемента Даниэля — Якоби (рис. 48), к полюсам которой приложено напряжение E , равное э.д.с. элемента и противоположное по знаку, схематически запишем в следующем виде¹:

¹ При написании схемы электрической цепи слева записывают электрод с меньшим потенциалом.



Здесь $\text{Cu}^{\Phi} \text{Zn}$ — внутренний контактный потенциал; $\text{Zn}^{\Phi} \text{Zn}^{2+}$ и $\text{Cu}^{2+} \Phi_{\text{Cu}}$ — скачки потенциала на фазовых границах металл — раствор и раствор — металл; Φ_d — диффузионный потенциал на границе двух растворов.

При обходе цепи против часовой стрелки получим:

$$+E_{-} + \text{Cu}^{\Phi} \text{Zn} + \text{Zn}^{\Phi} \text{Zn}^{2+} + \Phi_d + \text{Cu}^{2+} \Phi_{\text{Cu}} = 0,$$

откуда

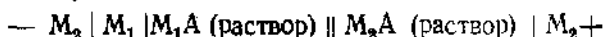
$$+E_{-} = \text{Cu}^{\Phi} \text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{\Phi} \text{Zn}^{2+} + \text{Zn}^{\Phi} \text{Cu} - \Phi_d$$

Диффузионный потенциал можно устранить, если между растворами солей поместить насыщенный раствор хлорида калия. Тогда

$$+E_{-} = \text{Cu}^{\Phi} \text{Cu}^{2+} - \text{Zn}^{\Phi} \text{Zn}^{2+} + \text{Zn}^{\Phi} \text{Cu}$$

Таким образом, в значение э.д.с. элемента $+E_{-}$ входит, кроме разности скачков потенциала на границах металл — раствор, контактный потенциал.

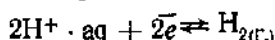
В общем случае для цепи



где две вертикальные линии $||$ обозначают, что диффузионный потенциал устранен, уравнение примет вид:

$$E = M_2^{\Phi} M_2^{z+} - M_1^{\Phi} M_1^{z+} + M_1^{\Phi} M_2,$$

Измерить прямым методом скачок потенциала $M^{\Phi} M^{z+}$ не представляется возможным. Непосредственно можно измерить лишь э.д.с. элемента. В. Нернст предложил условно считать равным нулю потенциал стандартного (нормального) водородного электрода, в котором протекает электродная реакция:



Принято также считать, что потенциал стандартного водородного электрода равен нулю при всех температурах. За стандартный водородный электрод принят платиновый электрод, погруженный в раствор серной кислоты с активностью ионов H^{+} , равной 1 г-ион/1000 г воды, насыщенного газообразным водородом под давлением 1 атм.

Шкала потенциалов, в которой за нуль отсчета принят потенциал стандартного водородного электрода, называется водородной шкалой. Для того чтобы не ошибиться в знаке электродного потенциала, в цепи водородный электрод всегда записывают слева.

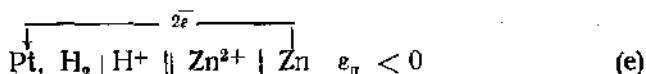
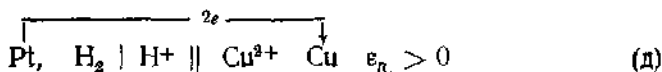
Принято, что э.д.с. равна разности потенциалов электрода,

записанного справа (ε_n), и электрода слева (ε_x):

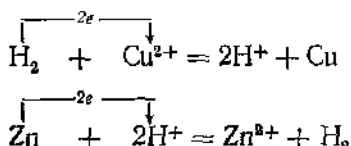
$$E = \varepsilon_n - \varepsilon_x, \quad \varepsilon_n = E, \quad (18)$$

так как $\varepsilon_x = 0$ (ε_x — нормальный водородный электрод).

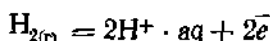
Если в гальванической цепи электроны перетекают от нормального водородного электрода к электроду справа, то потенциал последнего будет больше нуля (водород является восстановителем), а если к водородному электроду, то меньше нуля (ион H^+ является окислителем):



В элементе (д) восстанавливаются ионы меди и окисляется водород, а в элементе (е) окисляется цинк и восстанавливаются ионы H^+ :



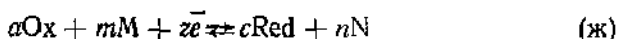
Изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала электродной реакции



в термодинамике принято условно равным нулю:

$$\Delta G_{H_2 \rightarrow H^+}^0 = 0 \quad (19)$$

Это позволяет исключить из уравнения химической реакции, протекающей в гальваническом элементе, составленном из нормального водородного электрода и какого-либо другого электрода, электродную реакцию $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$. В общем случае уравнение равновесной электродной реакции, протекающей на втором электроде, имеет вид:



(например, $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$).

Соответственно уравнение Нернста (10 б) для потенциала электродной реакции (ж) по водородной шкале упрощается:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Red}^c a_N^n}{a_{Ox}^a \cdot a_M^m} \quad (20)$$

Подставив в предлогарифмический множитель значения R (в дж) и F (в кл) и перейдя от натуральных логарифмов к десятичным,

получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon^0 + 2,303 \frac{8,314 \cdot T}{z \cdot 96500} \lg \frac{[\text{Ox}]^a [\text{M}]^m}{[\text{Red}]^c [\text{N}]^n} = \\ &= \varepsilon^0 + \frac{0,000198 T}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]^a [\text{M}]^m}{[\text{Red}]^c [\text{N}]^n} \end{aligned} \quad (20a)$$

Множитель $2,303 \frac{RT}{F}$ обозначим через b^0 . Его величина в интервале температур 0—100 °C приведена в таблице 38.

Таблица 38

Значение коэффициента $b^0 = 0,000198 \cdot T$ при различных температурах

t в °C t^0 в в	0	20	25	40	60	100
	0,0542	0,0578	0,0592	0,0621	0,0661	0,0744

Уравнение Нернста примет вид:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b^0}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]^a [\text{M}]^m}{[\text{Red}]^c [\text{N}]^n} \quad (20б)$$

4. Таблица стандартных электродных потенциалов. Стандартные (нормальные) электродные потенциалы измеряют при стандартных условиях: $t = 25$ °C, $p = 1$ атм, $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$ г-ион/1000 г H₂O (1 моль/1000 г H₂O).

Таблица 39

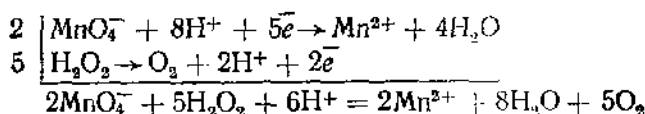
Стандартные равновесные электродные потенциалы некоторых электрохимических реакций

Электрод	Электродная реакция	ε^0 в в
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + $\bar{e} \rightleftharpoons$ Li	—3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + $\bar{e} \rightleftharpoons$ K	—2,925
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + $2\bar{e} \rightleftharpoons$ Ca	—2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + $\bar{e} \rightleftharpoons$ Na	—2,714
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + $3\bar{e} \rightleftharpoons$ Al	—1,662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + $2\bar{e} \rightleftharpoons$ Mn	—1,180
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + $2\bar{e} \rightleftharpoons$ Zn	—0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + $3\bar{e} \rightleftharpoons$ Cr	—0,744
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + $2\bar{e} \rightleftharpoons$ Fe	—0,440
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ /Pt	Cr ³⁺ + $\bar{e} \rightleftharpoons$ Cr ²⁺	—0,408
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + $2\bar{e} \rightleftharpoons$ Cd	—0,403
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + $2\bar{e} \rightleftharpoons$ Ni	—0,250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + $2\bar{e} \rightleftharpoons$ Sn	—0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + $2\bar{e} \rightleftharpoons$ Pb	—0,126
H ⁺ /H ₂ , Pt	2H ⁺ + $2\bar{e} \rightleftharpoons$ H ₂	±0,000

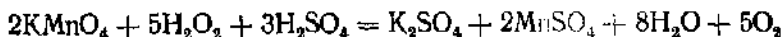
Электрод	Электродная реакция	E^0 в в
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}$	$\text{AgCl} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^- (a_{\text{Cl}^-} = 1 \text{ г-ион}/1000 \text{ г}, \text{H}_2\text{O})$	+0,222
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,337
$\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^- (\text{pH} = 14)$	+0,401
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2, \text{Pt}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2/\text{Pt}$ (окисан) (гидрохинон)	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,699
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,854
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,2
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	+1,359
$\text{Pb}^{2+}, \text{H}^+/\text{PbO}_2, \text{Pt}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,456
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498
$\text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,685
$\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,87

При пользовании таблицей нельзя забывать, что значения потенциалов в ней даны при активности исходных и конечных веществ, равной единице. При составлении гальванической цепи сочетают поларно восстановленную форму вещества с меньшим электродным потенциалом и окисленную форму вещества с большим потенциалом, например: $\text{Zn} - \text{Cu}^{2+}$, $\text{Zn} - \text{H}^+$, $\text{Sn}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$. Так, для восстановления марганца в перманганате калия до катионов Mn^{2+} ($E^0 = 1,685$ в) необходимо взять восстановленную форму другого вещества с меньшим электродным потенциалом, например пероксид водорода ($E^0 = 0,682$ в).

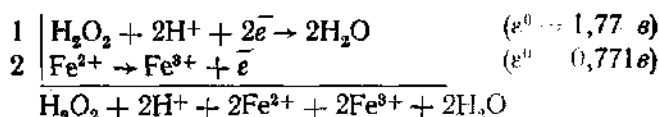
При суммировании электродных реакций получим:



В реакции участвуют ионы H^+ , в связи с чем процесс следует вести в кислой среде, например в растворе серной кислоты:



Пероксид водорода будет окислителем, если потенциал второй электродной реакции будет меньше, например:



Реакцию необходимо вести в кислой среде:



Таблица стандартных потенциалов дает информацию о том, какие химические реакции можно осуществить в гальваническом элементе при попарном сочетании окислителя и восстановителя, о величине э.д.с. и изобарного потенциала, а также о направлении реакции. При этом электрод с большим потенциалом будет катодом, а с меньшим анодом.

§ 5. Классификация электродов

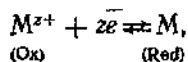
Различают электроды, обратимые относительно катиона (потенциал электрода зависит от активности катионов в растворе) и обратимые относительно аниона. Примером первых может служить цинковый и медный электроды в растворах их солей. Примером вторых — хлорный и кислородный электроды (табл. 39).

В ряде случаев одна из форм вещества является твердой фазой (металлы, трудно растворимые соли, гидроксиды). Концентрация одной из форм вещества в растворе может оказаться ограниченной низким произведением растворимости (Ag^+ в насыщенном растворе AgCl , Hg_2^{2+} в насыщенном растворе каломели). Имеются и такие электродные реакции, в которых одна из форм вещества представлена трудно растворимым газом (H_2 , O_2 , Cl_2). И наконец, существуют электродные реакции, где обе формы вещества хорошо растворимы и находятся в растворе (Fe^{3+} и Fe^{2+} , Sn^{4+} и Sn^{2+}). Поэтому в основу классификации электродов положено агрегатное состояние и растворимость окисленной и восстановленной формы веществ, участвующих в электродной реакции.

Электроды делят на электроды первого и второго рода, газовые, амальгамные и окислительно-восстановительные. Особым видом электродов является стеклянный электрод, в котором скачок потенциала возникает вследствие ионообменной адсорбции.

Электроды первого рода. К ним относятся металл-ионные и неметалл-ионные электроды. Первые обратимы относительно катионов. Равновесие устанавливается между металлом, активность которого — величина постоянная, и его катионами, активность которых можно менять в широких пределах.

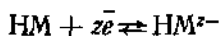
Потенциал металл-ионных электродов с электродной реакцией



где M — металл, а M^{z+} — его катионы, зависит лишь от активности окисленной формы вещества (в данном случае катионов).

$$e_{M^{z+}/M} = e^0 + \frac{b^0}{z} \lg a_{M^{z+}} \quad (21)$$

Неметалл-ионные электроды обратимы относительно анниона:

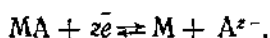


(например, $Se + 2e^- \rightleftharpoons Se^{2-}$), где HM — неметалл.

Потенциал таких электродов зависит от активности анионов:

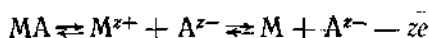
$$e_{HM^{z-}/HM} = e^0 - \frac{b^0}{z} \lg a_{HM^{z-}} \quad (22)$$

Электроды второго рода. В электродах второго рода окисленная форма вещества берется в виде труднорастворимого соединения (соль, гидроксид, оксид), которое находится в электролите с одноименным анионом. Электролит необходим для уменьшения сопротивления раствора, а также для поддержания постоянной концентрации катионов, относительно которых обратим электрод. На электродах второго рода устанавливается равновесие:



где MA — труднорастворимое соединение; A^{z-} — анион.

Допустима и такая запись электродного равновесия:



Активность катионов в этом случае определяется произведением растворимости труднорастворимого соединения PR :

$$a_{M^{z+}} = \frac{PR_{MA}}{a_{A^{z-}}}$$

Выведем уравнение для потенциала электрода второго рода:

$$\begin{aligned} e_{A^{z-}/MA, M} &= e_{M^{z+}/M}^0 + \frac{b^0}{z} \lg a_{M^{z+}} = e_{M^{z+}/M}^0 + \frac{b^0}{z} \lg \frac{PR_{MA}}{a_{A^{z-}}} = \\ &= e_{A^{z-}/MA, M}^0 - \frac{b^0}{z} \lg a_{A^{z-}} \end{aligned} \quad (23)$$

При выводе уравнения (23) величину $\frac{b^0}{z} \lg PR_{MA}$ объединили с $e_{M^{z+}/M}^0$ и получили величину $e_{A^{z-}/MA, M}^0$.

Таким образом, потенциал электродов второго рода зависит от активности анионов в растворе и электроды как бы обратимы относительно аниона.

Электроды второго рода применяют при измерении потенциалов отдельных электродов в качестве электродов сравнения вместо стандартного водородного электрода. Они отличаются простотой

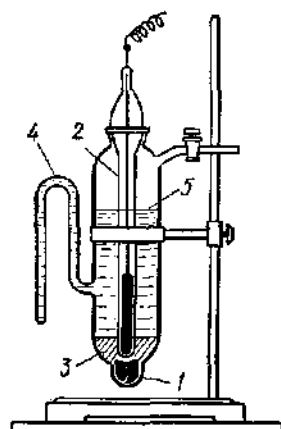


Рис. 52. Каломельный электрод:

1 — ртуть; 2 — контакт; 3 — паста из ртути, каломели и раствора KCl; 4 — сифон; 5 — раствор KCl

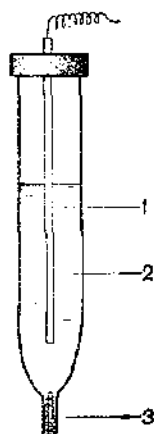


Рис. 53. Хлорсеребряный электрод:

1 — серебряная проволока, покрытая слоем AgCl; 2 — раствор HCl или KCl; 3 — фитиль из асбеста, обеспечивающий контакт растворов электродов

приготовления и постоянством потенциала. Наиболее широко применяются каломельный ($\text{KCl}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$), ртутно-сульфатный ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$) и хлорсеребряный ($\text{KCl}/\text{AgCl}, \text{Ag}$ или $\text{HCl}/\text{AgCl}, \text{Ag}$) электроды.

Каломельный электрод обратим относительно катионов Hg_2^{2+} : $\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$. Его также можно рассматривать обратимым относительно анионов Cl^- : $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$, так как каломель — труднорастворимое соединение. Каломельный электрод (рис. 52) представляет собой стеклянный сосуд с сифоном, на дно которого налита очищенная ртуть и покрыта пастой из каломели и ртути. Сосуд заполнен раствором хлорида калия определенной концентрации. От ртути наружу выводят контакт из платиновой проволоки, которую вплавляют в стеклянную трубку.

Температурная зависимость потенциала каломельного электрода следующая:

$$E_{0,1 \text{ н. KCl/Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,3365 - 0,00006 (t - 25^\circ \text{C})$$

$$E_{1 \text{ н. KCl/Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,2828 - 0,00024 (t - 25^\circ \text{C})$$

$$E_{\text{нас. KCl/Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}} = 0,2438 - 0,00065 (t - 25^\circ \text{C})$$

Хлорсеребряный электрод $\text{KCl}/\text{AgCl}, \text{Ag}$ представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор хлорида калия или соляной кислоты определенной концентрации. Электролитический контакт электрода с дру-

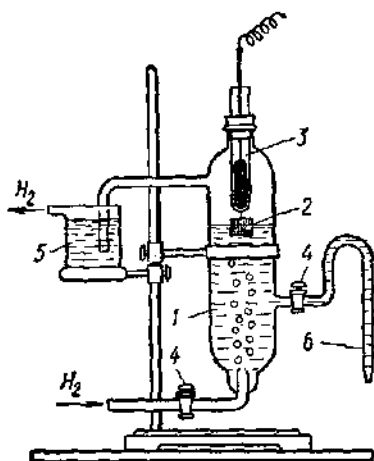


Рис. 54. Водородный электрод:

1 — сосуд; 2 — платиновая пластинка;
3 — стеклянная трубка; 4 — краник;
5 — гидравлический затвор; 6 — сифон
для соединения с другим электродом

гим раствором осуществляется через фитиль из асбеста, шлиф или сифон (рис. 53). Его потенциал, как и каломельного электрода, зависит от активной концентрации ионов Cl^- в растворе. При 20°C

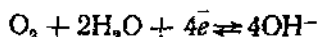
$$e_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,221 - 0,0578 \lg a_{\text{Cl}^-} \quad (24)$$

В 1 н. растворе хлорида калия $e_{\text{Cl}^-/\text{AgCl}, \text{Ag}} = 0,237$ в, в 0,1 н. растворе — 0,290 в.

Слой хлорида серебра формируют пропусканием через серебряный электрод, погруженный в соляную кислоту, анодного тока.

Газовые электроды. Примером газовых электродов может служить водородный электрод (рис. 54). Для приготовления газовых электродов берут платину, которая не

посылает свои ионы в раствор и обладает высокой адсорбционной способностью. На границе платина — раствор устанавливаются равновесия:



Платина катализирует приведенные электродные реакции, что обеспечивает достаточно высокий ток обмена. С целью увеличения тока обмена увеличивают поверхность платины, покрывая ее платиновой чернью, которую наносят электролизом H_2PtCl_6 .

Потенциал газовых электродов зависит как от активности восстановленной, так и окисленной формы вещества. Концентрация газообразного вещества по закону Генри прямо пропорциональна его давлению над раствором. Поэтому в формулу Нернста вместо его концентрации подставляют парциальное давление. Уравнение Нернста для потенциала водородного электрода имеет следующий вид:

$$e_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = \frac{e^0}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}} = - 6^0 \text{pH} - \frac{e^0}{2} \lg p_{\text{H}_2} \quad (25)$$

При постоянном давлении водорода потенциал водородного электрода является линейной функцией pH, что позволяет использовать водородный электрод для измерения pH растворов.

Для кислородного электрода уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$e_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}} = 0,401 + \frac{b_0}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} = 1,229 + \frac{b_0}{4} p_{\text{O}_2} - b_0 \text{pH} \quad (26)$$

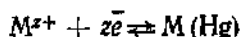
Здесь значение $e^0 = 0,401$ в взято при $\text{pH} = 14$ ($a_{\text{OH}^-} = 1$ г-ион/1000 г H_2O), так как кислородный электрод обратим относительно анионов OH^- . При $\text{pH} = 0$ и $p_{\text{O}_2} = 1$ атм потенциал кислородного электрода равен 1,229 в. Следует отметить, что кислород химически взаимодействует с платиной, образуя поверхностные соединения оксидов. Поэтому экспериментально не удастся получить кислородный электрод, потенциал которого подчинялся бы формуле Нернста.

Потенциал хлорного электрода выражается уравнением:

$$e_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}} = e_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}}^0 - \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{Cl}_2}} \quad (27)$$

Хлорный электрод, как и кислородный, трудно воспроизводим в связи с тем, что хлор химически взаимодействует с водой с образованием хлорноватистой кислоты, которая, в свою очередь, частично разлагается с выделением кислорода. В результате устанавливается компромиссное значение потенциала нескольких электродных реакций.

Амальгамные электроды. Многие металлы (Cu, Ag, Au, Cd, Zn и др.) растворяются в ртути. В амальгаме активность растворенного металла уже не равна единице, в связи с чем потенциал амальгамного электрода зависит от активности металла и его катионов. Для электродной реакции



уравнение Нернста имеет вид:

$$e_{\text{M}^{z+}/\text{M}, \text{Hg}} = e_{\text{M}^{z+}/\text{M}, \text{Hg}}^0 - \frac{b_0}{z} \lg \frac{a_{\text{M}(\text{Hg})}}{a_{\text{M}^{z+}}} \quad (28)$$

Активность металла не равна его атомной доле в амальгаме вследствие того, что ртуть химически взаимодействует с металлом. Поэтому стандартные потенциалы амальгамного и металл-ионного электродов не равны.

Амальгамные электроды находят широкое применение в полярографии, при производстве щелочей и хлора, в гальванических элементах. В качестве примера таких электродов можно привести амальгамный кадмиевый электрод $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$:

$$e_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}, \text{Hg}} = e_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}, \text{Hg}}^0 - \frac{b_0}{2} \lg \frac{a_{\text{Cd}(\text{Hg})}}{a_{\text{Cd}^{2+}}}$$

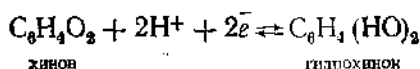
Окислительно-восстановительные электроды (редокс-электроды). К редокс-электродам относят полуэлементы, в которых окисленная и восстановленная формы вещества находятся в растворе. Электродная реакция осуществляется на инертном электроде (как правило, используют платину). Примером редокс-электродов могут служить электроды: Fe^{3+} , Fe^{2+}/Pt ; Sn^{4+} , Sn^{2+}/Pt ; MnO_4^- , Mn^{2+}/Pt . При этом в ряде случаев в электродных реакциях принимают участие ионы H^+ , OH^- или молекулы воды без изменения степени их окисления, например:



Таким образом, потенциал редокс-электродов является логарифмической функцией активности обеих форм вещества, а в отдельных случаях также и функцией pH раствора. Уравнением для потенциала редокс-электрода является обобщенное уравнение Нернста (20 б). Так, для электродной реакции (3)

$$e = e^0 + \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{\text{NO}_3^-} a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HNO}_2}}$$

Для измерения pH растворов широко применяется хинон-гидрохиноновый (хиногидронный) редокс-электрод. При $\text{pH} < 8$ на платине протекает электродная реакция:



$$e_{\text{хинг.}} = e^0 + \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{\text{хинг.}} a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{гидрохинон}}} \quad (29)$$

При измерении pH среды испытуемый раствор насыщают эквимолекулярной смесью хинона и гидрохинона и погружают в него платиновую проволочку. Так как $a_{\text{хинг.}} = a_{\text{гидрохинон}}$, то уравнение (29) принимает вид:

$$e_{\text{хинг.}} = e^0 + b^0 \lg a_{\text{H}^+} = 0,699 - b^0 \text{pH} \quad (29a)$$

Стеклянный электрод. Стеклянный электрод представляет собой стеклянную трубочку, заканчивающуюся шариком с толщиной стенки 0,01—0,001 мм. Шарик заполнен раствором кислоты, например 0,1 н. раствором HCl , в который погружен хлорсеребряный электрод (рис. 55). На внутренней границе стекло — раствор возникает потенциал Доннана $\varphi_1 = \text{const.}$

Если стеклянный электрод погрузить в какой-либо раствор, то на его внешней границе возника-

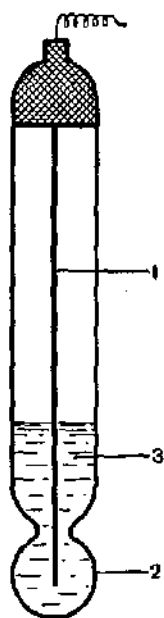
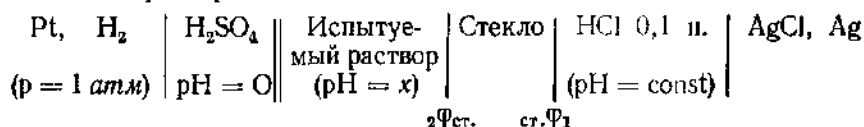


Рис. 55. Стеклянный электрод:

1 — хлорсеребряный электрод;
2 — раствор соляной кислоты

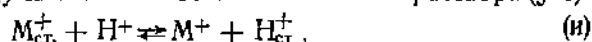
ет второй скачок потенциала: $\varphi_{\text{ст.}}$. Суммарный потенциал стеклянного электрода равен э.д.с. цепи:



Так как сумма потенциалов стандартного водородного электрода $e_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}$, хлорсеребряного электрода $e_{\text{Cl}^-/\text{AgCl, Ag}}$ и стеклянного электрода на внутренней границе φ_1 в приведенной цепи является величиной постоянной, то

$$e_{\text{ст.}} = K + \varphi_1 \quad (30)$$

В системе стекло — раствор обменными группами являются $-\text{SiO}_3^-$, а противоионами обменных групп — катионы щелочных металлов. На границе стекло — раствор устанавливается равновесие Доннана между катионами стекла и катионами раствора (§ 4):



где индексом «ст.» обозначены катионы в поверхностном слое стекла, M^+ — катионы щелочных металлов.

Скачок потенциала на границе стекло — раствор можно вычислить, подставив в уравнение (15) активности катионов H^+ в растворе и в стекле:

$$\varphi_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{ст. H}^+}} \quad (31)$$

Установлено, что при pH < 12—13,5 в поверхностном слое стекла практически все катионы щелочных металлов замещаются ионами H^+ , т. е. $a_{\text{ст. H}^+} = \text{const}$ и, следовательно,

$$\varphi_1 = K_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad (31a)$$

где

$$K_1 = -\frac{RT}{F} \ln a_{\text{ст. H}^+}$$

Подставив в уравнение (30) значение φ_1 из уравнения (31a), получим:

$$e_{\text{ст.}} = K_2 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = K_2 - b^0 \text{pH} \quad (32)$$

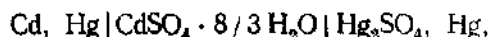
Уравнение (32) справедливо для сред с pH меньше 12—13,5. В более щелочных растворах потенциал стеклянного электрода зависит от концентрации в растворе ионов щелочных металлов.

§ 6. Электрохимические цепи

Электрохимические цепи делят на химические и концентрационные.

В химических цепях суммарным процессом и источником электрической энергии является химическая реакция. Их э.д.с. зависит

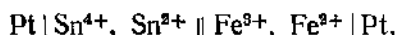
как от активностей участвующих в процессе веществ, так и от их химической природы. Примерами химических цепей могут служить медно-цинковый элемент, элемент Вестона



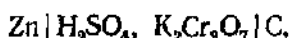
свинцовый аккумулятор



окислительно-восстановительная цепь



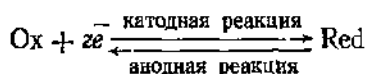
элемент Грене



элемент Лекланше

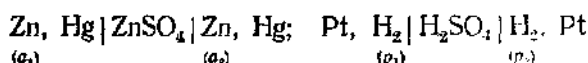


В концентрационных цепях электроды и раствор имеют одинаковый качественный химический состав и отличаются тем, что активности окисленной или восстановленной формы одного и того же вещества (или той и другой формы) на электродах неодинаковы. На обоих электродах протекает одна и та же реакция, но в различных направлениях:



Протекающий процесс заключается в переносе вещества с одного электрода на другой. Движущей силой процесса является выравнивание концентраций вещества в системе, которое осуществляется не диффузией, а электрохимическим путем.

В качестве примера концентрационных цепей можно привести следующие:



Если активность цинка в левом электроде больше, чем в правом, то

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn, Hg}}^0 - \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn(Hg)}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn, Hg}}^0 + \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn(Hg)}}^2}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = \\ &= \frac{b^0}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn(Hg)}}}{a_{\text{Zn(Hg)}}^2} \end{aligned}$$

Для водородно-водородной цепи легко найти, что

$$E = \frac{b^0}{2} \lg \frac{p_1}{p_2},$$

если $p_1 > p_2$. Суммарный процесс в случае амальгамной цепи сводится к переносу цинка от электрода с большой концентрацией к

электроду с меньшей концентрацией. При работе водородно-водородной цепи вследствие окисления водорода на левом электроде и восстановления на правом давление водорода выравнивается. В результате протекания электродных реакций в прикатодном пространстве концентрация катионов уменьшается, а в прианодном — увеличивается, что приводит к возникновению градиента их концентрации, а следовательно, к диффузии.

Элемент является концентрационным и когда два одинаковых электрода погружены в растворы одного электролита, отличающиеся активностью. Например, $\text{Ag} | \text{AgNO}_3 || \text{AgNO}_3 | \text{Ag}$;

$\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} || \text{HCl} | \text{H}_2, \text{Pt} (a_1 > a_2)$. При их работе концентра-

ции электролитов выравниваются. На электроде слева протекает анодная реакция, а справа — катодная. Нетрудно найти, что во всех случаях при $a_1 > a_2$

$$E = \frac{b^0}{z} \lg \frac{a_1}{a_2}, \quad (33)$$

а в случае газовых концентрационных цепей

$$E = \frac{b^0}{z} \lg \frac{p_1}{p_2} \quad (33a)$$

§ 7. Измерение э. д. с.

Для измерения э.д.с. обратимого гальванического элемента применяется компенсационный метод Дюбуа — Раймонда и Ф. У. Кларка. В боковую цепь потенциометра (делителя напряжения), питаемого от элемента с известным напряжением, включается испытуемый элемент так, чтобы их э.д.с. были противоположно направлены («плюс» к «плюсу», «минус» к «минусу»). Далее изменением общего для обоих элементов сопротивления добиваются отсутствия тока в боковой цепи.

Схема компенсационного метода представлена на рисунке 56. Батарея аккумуляторов замкнута на проволоку из константана с постоянным сечением АВ, натянутую на линейке с миллиметровыми делениями. В боковую цепь включены последовательно: испытуемый элемент ИЭ с неизвестной э.д.с. (E_x), гальванометр Г с чувствительностью 10^{-5} — 10^{-6} и ключ Морзе КМ. Передвигая контакт К и замыкая каждый раз кратковременно цепь ключом Морзе, можно най-

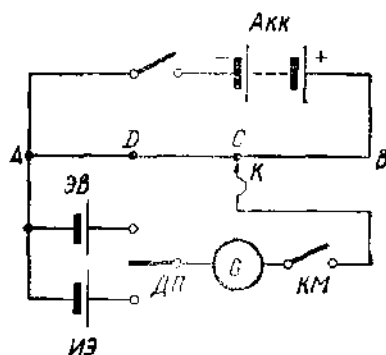


Рис. 56. Схема компенсационного метода измерения э.д.с.:

Акк — батареи аккумуляторов; АВ — реохорд; ЭВ — элемент Вестона; ИЭ — испытуемый элемент; Г — гальванометр; ДП — двухходовой переключатель; КМ — ключ Морзе

ти такое положение контакта, когда э.д.с. испытуемого элемента E_x окажется равной падению напряжения аккумуляторов на отрезке, например AC . В этом случае ток в боковой цепи будет отсутствовать и стрелка гальванометра не будет отклоняться при замыкании цепи. В точке компенсации C соблюдается соотношение:

$$\frac{E_{\text{акк.}}}{R_{AB}} = \frac{E_x}{R_{AC}}, \text{ или } \frac{E_{\text{акк.}}}{AB} = \frac{E_x}{AC}, \quad (34)$$

где R_{AB} и R_{AC} — сопротивления на участках реохорда AB и AC , откуда легко найти E_x .

Но э.д.с. аккумулятора не всегда известна и может меняться во времени. Поэтому ее необходимо каждый раз измерять, сравнивая с известной э.д.с. другого элемента, например насыщенного элемента Вестона (рис. 57), которая принята за эталон э.д.с. При измерении $E_{\text{акк.}}$ боковую цепь замыкают двухходовым переключателем на элемент Вестона и находят точку компенсации. Пусть такой точкой будет точка D , в которой

$$\frac{E_{\text{акк.}}}{AB} = \frac{E_B}{AD}, \quad (35)$$

где E_B — э.д.с. элемента Вестона.

Приравняв правые части равенства (34) и (35), получим:

$$\frac{E_x}{AC} = \frac{E_B}{AD} \text{ и } E_x = E_B \frac{AC}{AD} \quad (36)$$

Э.д.с. насыщенного элемента Вестона мало зависит от температуры. При изменении t от 0° до 40°C э.д.с. изменяется всего на 2 мв и при 20°C равна 1,018 в.

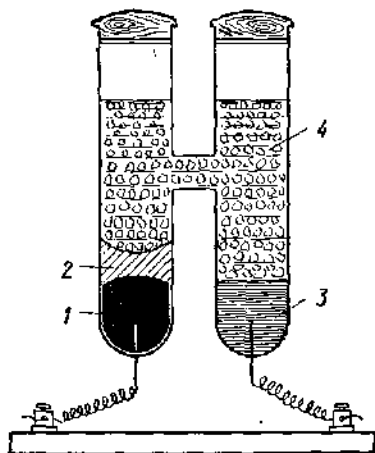


Рис. 57. Насыщенный элемент Вестона:

1 — ртуть; 2 — паста HgSO_4 и $\text{CdSO}_4 \cdot 3/8 \text{H}_2\text{O}$; 3 — амальгама кадмия; 4 — раствор и кристаллы CdSO_4 .

При измерении потенциалов отдельных электродов составляют гальванический элемент из испытуемого электрода и электрода сравнения, потенциал которого известен. Стандартный водородный электрод труден в изготовлении и неудобен в работе. В нем необходимо поддерживать постоянными концентрацию ионов H^+ и давление. Недопустимо загрязнение кислоты кислородом и другими веществами, способными снизить каталитическую способность платины. Поэтому в практике чаще пользуются каломельным, хлорсеребряным или другими электродами сравнения.

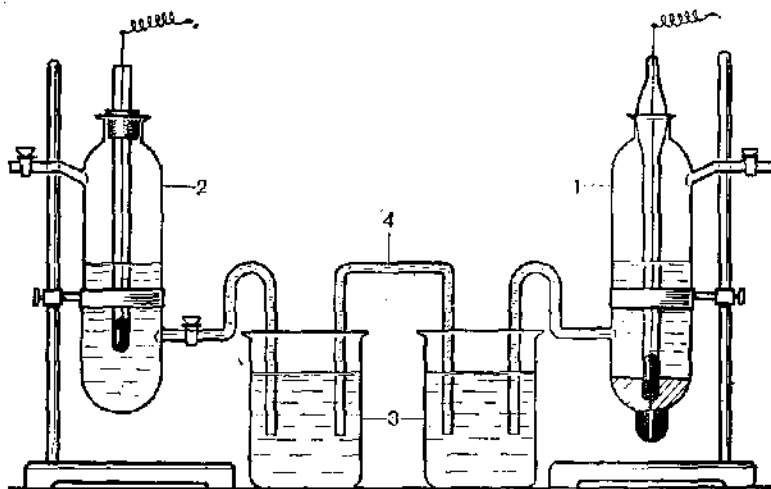


Рис. 58. Гальваническая пара для измерения потенциала электрода:

1 — каломельный электрод сравнения; 2 — электрод, потенциал которого неизвестен; 3 — стакан с насыщенным раствором KCl; 4 — солевой мостик, заполненный раствором KCl в студне агар-агара

С целью устранения диффузионного потенциала электроды соединяют через насыщенный раствор хлорида калия (рис. 58). По измеренной величине э.д.с. и значению потенциала электрода сравнения рассчитывают, пользуясь уравнением (18), неизвестную третью величину:

$$e_{\text{н.}} = E + e_{\text{д.}}$$

где $e_{\text{д.}}$ — потенциал электрода сравнения. Измеренная э.д.с. будет иметь отрицательный знак при $e_{\text{сравн.}} > e_{\text{н.}}$ и положительный знак — при $e_{\text{сравн.}} < e_{\text{н.}}$.

§ 8. Потенциометрия

Зависимость электродного потенциала от активности ионов, относительно которых обратим электрод, позволяет определить их равновесную концентрацию в растворе, а также определить коэффициент активности электролита. Определение активности ионов методом измерения электродного потенциала называется **и о н о м е т р и е й**. Этим методом определяют также произведение растворимости труднорастворимых электролитов, степень и константы диссоциации слабых электролитов.

По изменению электродного потенциала можно также определить аналитическую концентрацию тех или иных ионов (потенциометрическое титрование).

1. **Ионометрия.** При ионометрии в качестве индикаторного (рабочего) берут электрод, обратимый относительно определяемых

ионов. Например, при измерении активной концентрации ионов водорода пользуются водородным, хингидронным, стеклянным электродом, потенциал которых подчиняется уравнению (29 а; 32): $\varepsilon = \varepsilon^0 - b^0 \text{ рН}$.

Для измерения активности ионов Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} необходимо пользоваться соответственно серебряным, медным и цинковым электродами.

Так как активность ионов в уравнении Нернста стоит за логарифмом, то незначительные ошибки в измерении потенциала дают большую ошибку в значении активности. Поэтому диффузионный потенциал должен быть устранен, а потенциал электрода — обратим и измерен с большой точностью.

Поскольку согласно уравнению (27, гл. V) при степени диссоциации $\alpha = 1$

$$a_+ = f m_+, \quad a_- = f m_-,$$

где a_+ и a_- — активные концентрации катионов и анионов, f — средний коэффициент активности ионов, m_+ и m_- — моляльные концентрации катионов и анионов, то уравнение Нернста для потенциала электрода, обратимого относительно катиона, примет вид:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{b^0}{z} \lg f m_+, \quad (37)$$

а для обратимого относительно аниона —

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{b^0}{z} \lg f m_- \quad (37a)$$

По известным величинам ε , ε^0 и m_+ , m_- представляется возможным определить коэффициент активности.

При определении произведения растворимости методом потенциометрии используют электрод второго рода. Например, при определении PR_{AgCl} необходимо измерить потенциал хлор-серебряного электрода KCl/AgCl , Ag . Активность ионов Cl^- в хлориде калия должна быть известна. Хлор-серебряный электрод можно рассматривать как серебряный электрод с низкой концентрацией ионов Ag^+ :

$$\varepsilon_{\text{KCl}/\text{AgCl}, \text{Ag}} = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + b^0 \lg a_{\text{Ag}^+} = \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + b^0 \lg \frac{\text{PR}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

$$\lg \text{PR}_{\text{AgCl}} = (\varepsilon_{\text{KCl}/\text{AgCl}, \text{Ag}} - \varepsilon_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + b^0 \lg a_{\text{Cl}^-}) : b^0$$

При измерении рН в настоящее время наиболее широко применяется стеклянный электрод. Применяются также хингидронный и водородный электроды. Диффузионный потенциал устраняется солевым мостиком из хлорида калия.

При использовании в качестве электрода сравнения каломельного или хлорсеребряного электродов, а в качестве индикаторного электрода водородного согласно уравнению (18 а)

$$\varepsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}} = E + \varepsilon_{\text{сравн.}}$$

В свою очередь, при $P_{H_2} = 1 \text{ атм}$

$$e_{H^+/H_2, P_1} = -b^0 pH$$

Следовательно,

$$pH = - \left(\frac{E + e_{сравн.}}{b^0} \right) \quad (38)$$

Необходимо помнить, что согласно принятому правилу электрод сравнения записывается в цепи слева и э.д.с. имеет отрицательный знак при $e_{сравн.} > e_{л.}$

При использовании в качестве индикаторного хингидронного электрода (рис. 59), для которого согласно уравнению (29 а)

$$e = e^0 - b^0 pH,$$

$$e = E + e_{сравн.}$$

$$e^0 - b^0 pH = E + e_{сравн.}$$

и далее

$$pH = \frac{e^0 - E - e_{сравн.}}{b^0} \quad (39)$$

В этом случае э.д.с. имеет положительный знак.

В отличие от водородного и хингидронного электродов потенциал стеклянного электрода не зависит от присутствия в растворе окислителей или восстановителей, поверхностно-активных веществ, электродных «ядов». Стеклянный электрод позволяет измерить pH в пределах от 0 до 12—13,5 (в зависимости от сорта стекла) в интервале температур 0—100 °С. Указанный электрод предложен в 1900 г. М. Крамером, а его теория разработана М. Долом в 1934 г. и Б. П. Никольским в 1937 г.

При измерении pH стеклянный электрод в паре с электродом сравнения (например, с хлорсеребряным или каломельным) погружают в испытуемый раствор. Образуется гальваническая цепь:

Ag, AgCl	Стандартный раствор $a_{Cl^-} = a_{H^+} =$ $= \text{const}$	Стекло	Испытуемый раствор $a_{H^+} = x$	KCl насыщ.	AgCl, Ag
----------	--	--------	--	---------------	----------

В данной цепи переменной величиной, зависящей от pH среды, является лишь скачок потенциала на границе стекло — испытуе-

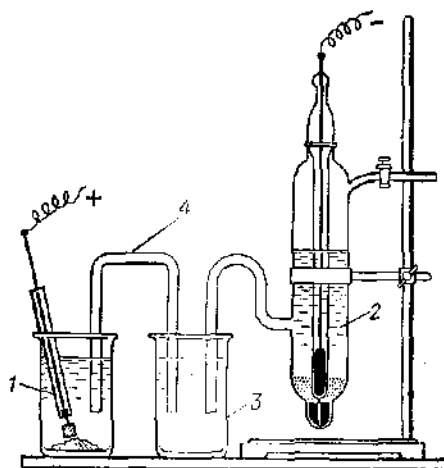


Рис. 59. Гальваническая цепь для измерения pH с помощью хингидронного электрода:

1 — хингидронный электрод с испытуемым раствором; 2 — каломельный электрод; 3 — стакан с насыщенным раствором KCl; 4 — солевой мостик

мый раствор. Э.д.с. цепи согласно уравнению (18) $E = e_{ст.} - e_{сравн.}$. Подставив в уравнение (18) значение $e_{ст.}$ из уравнения (32), получим:

$$E = K_2 - b^0 pH - e_{сравн.} = K_3 - b^0 pH, \quad (40)$$

где $K_3 = K_2 - e_{сравн.}$ и для данной цепи является постоянной величиной.

Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH представлена на рисунке 60.

В сильно кислой среде при $pH < 0$ линейная зависимость $e_{ст.} = f(pH)$ нарушается (кислотная ошибка). Предполагается, что в сильно кислой среде концентрация ионов H^+ в обменном слое стекла становится настолько высокой, что в него внедряются также и анионы.

В сильно щелочной среде потенциал стеклянного электрода зависит от концентрации ионов щелочных металлов.

При этом с повышением pH потенциал стеклянного электрода будет увеличиваться (рис. 60) и на кривой $e - pH$ наблюдается излом.

Оказалось, что при одинаковом значении pH по обе стороны стеклянной мембраны потенциал стеклянного электрода не равен нулю и колеблется в пределах ± 12 мв. Эта разность потенциалов названа потенциалом асимметрии ($\phi_{асс.}$) и входит в величину K_3 (уравнение 40). С учетом $\phi_{асс.}$ уравнение (40) принимает вид:

$$E = K_4 \pm \phi_{асс.} - b^0 pH,$$

где

$$K_3 = K_4 \pm \phi_{асс.}$$

При измерении pH величину $K_4 \pm \phi_{асс.}$ определяют опытным путем. Для этого измеряют э.д.с. пары стеклянный электрод — электрод сравнения в буферном растворе с известным pH и из формулы (41) рассчитывают $K_4 \pm \phi_{асс.}$:

$$K_4 \pm \phi_{асс.} = E + b^0 pH$$

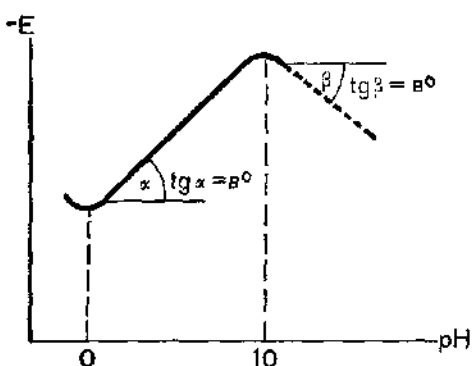


Рис. 60. Зависимость потенциала стеклянного электрода от pH раствора

Несмотря на очень небольшую толщину стенки стеклянного шарика, омическое сопротивление ее очень велико и может достигать 300—1000 млн. ом. При столь высоком сопротивлении цепи протекающий в элементе ток исчезающе мал. Поэтому э.д.с. такой цепи можно измерить лишь с помощью специальных электронных потенциометров с высоким входным сопротивлением.

Пользуясь уравнением (41), можно рассчитать рН испытуемого раствора:

$$\text{pH} = \frac{K_4 \pm \varphi_{\text{асс.}} - E}{59} \quad (42)$$

2. Потенциометрическое титрование. Потенциометрическое титрование широко применяется в количественном анализе: при определении аналитической концентрации электролитов реакциями нейтрализации, осаждения, окисления — восстановления, комплексообразования.

При потенциометрическом титровании титруемый раствор приливают из бюретки порциями по 0,2—0,3 мл и каждый раз измеряют э.д.с. гальванической пары: индикаторный электрод | испытуемый раствор | электрод сравнения.

При титровании кислот щелочами в качестве индикаторного применяют электрод, обратимый относительно ионов H^+ (водородный, хингидронный, стеклянный). Изменение активности ионов H^+ в 10 раз в соответствии с уравнением Нернста вызывает изменение потенциала водородного электрода на 59,2 мВ при 25 °С. В начале титрования, когда концентрация кислоты еще велика, одно и то же количество щелочи вызывает незначительное изменение рН раствора, а следовательно, и потенциала водородного электрода. По мере приближения к точке эквивалентности это же количество щелочи будет вызывать изменение рН и потенциала водородного электрода на все большую величину. После достижения эквивалентной точки $\frac{de}{d\alpha_{\text{щелочь}}}$ будет снова убывать. Кривая титрования

сильной кислоты сильным основанием показана на рисунке 61.

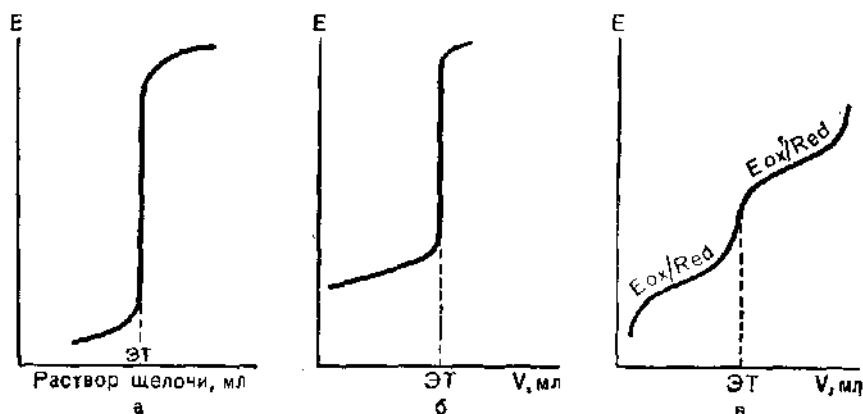


Рис. 61. График зависимости э.д.с. от объема добавляемого титрованного раствора при потенциометрическом титровании:

а — сильной кислоты сильным основанием; б — при реакциях осаждения, например ион Ag^+ из AgNO_3 ионами Cl^- ; в — при окислительно-восстановительном титровании

Восходящая и нисходящая ветви кривой симметричны и точки эквивалентности лежат на середине кривой. При титровании слабой кислоты сильным основанием образующаяся соль дает буферный раствор. Поэтому изменение потенциала в эквивалентной точке меньше, чем в случае сильных кислот, и становится ничтожно малым при pK кислоты ≥ 8 .

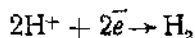
Потенциометрическое определение активностей ионов и потенциометрическое титрование позволяют вести непрерывный контроль за изменением системы, в том числе в мутных и окрашенных растворах. Удобство потенциометрических методов заключается также в том, что контролируемые приборы могут быть вынесены из аппаратов на пульт контроля и управления на любую дистанцию (дистанционный контроль и управление).

Глава VIII

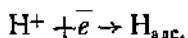
НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

§ 1. Кинетика электрохимических реакций

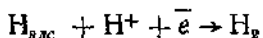
Электродные реакции являются гетерогенными. В них можно выделить несколько стадий. Одной из них является перенос вещества к электроду и продуктов реакции от электрода, который осуществляется диффузией, а также миграцией ионов в электрическом поле. Переход электронов с частиц на электрод или с электрода на частицы является электрохимической стадией и называется электрохимической реакцией или стадией электрохимического перехода. При этом частица проходит через двойной электрический слой и заряд ее изменяется. Часто электродная реакция имеет несколько стадий перехода. Так, например, восстановление ионов водорода



на некоторых металлах протекает в две одноэлектронные стадии. Первой стадией является электрохимическая реакция



При этом на металле образуется адсорбированный атомарный водород. Далее адсорбированный водород взаимодействует с ионом гидроксония и присоединяет второй электрод:



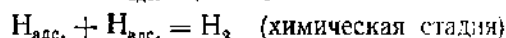
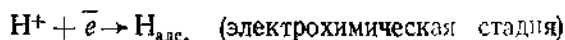
Эта вторая стадия перехода.

Кроме перечисленных стадий переноса вещества и электрохимического перехода, электродные реакции часто бывают осложнены

химическими реакциями, которые предшествуют электрохимической стадии или протекают после нее. Примером химической реакции, предшествующей электрохимической стадии, может служить диссоциация молекул уксусной кислоты в приэлектродном слое с образованием ионов водорода, которые далее восстанавливаются:



Примером химической стадии, следующей за стадией электрохимического перехода, является рекомбинация адсорбированных на платине атомов водорода в молекулы:



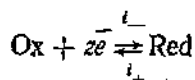
Отличительной особенностью электрохимических реакций является зависимость их скорости от потенциала электрода, в то время как скорость диффузии и скорость химических реакций от потенциала не зависят. Необходимо также учитывать, что вещество электрода может оказывать каталитическое действие как на стадию химической гетерогенной реакции, так и на стадию электрохимической реакции. Хорошим примером каталитического действия на скорость электродной реакции является сравнение скорости восстановления водорода на платине и ртути. Платина является катализатором реакции $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$, в то время как ртуть не катализирует процесс. О каталитическом влиянии на скорость электродной реакции можно судить по величине тока обмена равновесной электродной реакции на данном электроде. Так, на платине ток обмена водородного электрода составляет $1 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$, а на ртути — $3 \cdot 10^{-13} \text{ а/см}^2$, т. е. отличается почти на 10 порядков.

До сих пор мы рассматривали равновесные электродные реакции, когда катодный и анодный токи электродной реакции равны между собой и внешний ток в цепи отсутствует: $|i_-| = i_+ = i_0$ ¹. В условиях равновесия электрод и концентрация раствора не изменяются.

Если же два электрода с неодинаковыми равновесными потенциалами замкнуть во внешней цепи (гальванический элемент) или на два электрода с одинаковыми потенциалами наложить напряжение от внешнего источника тока (электролиз), то электродные равновесия нарушаются. При этом через систему будет протекать электрический ток, характеризующий скорость процесса, который назовем внешним током ($i_{\text{вн.}}$). Система из равновесной перейдет в неравновесную. На катоде скорость реакции восстановления

¹ В электрохимии катодному току приписывается отрицательный знак, а анодному — положительный.

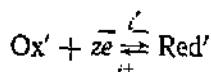
станет больше скорости реакции окисления и равновесие



сместится вправо. При этом алгебраическая сумма катодного и анодного токов окажется меньше нуля и будет равна протекающему через катод катодному току i_k :

$$|i_-| > i_+, \quad i_- + i_+ = i_k \quad (1)$$

На аноде равновесие



сместится влево. При этом

$$i'_+ > |i'_-| \quad \text{и} \quad i'_+ + i'_- = i_a, \quad (1a)$$

где i_a — анодный ток, т. е. ток, протекающий через анод. Внешний ток, протекающий через электрохимическую систему, равен суммарному анодному току, а также абсолютной величине суммарного катодного тока:

$$i_{\text{вн.}} = i_a = |i_k| \quad (2)$$

На катоде в единицу времени будет больше восстанавливаться вещества, чем окисляться, а на аноде — больше окисляться, чем восстанавливаться. Вследствие этого будет изменяться состав растворов вблизи электродов, а часто также и состав и масса электродов: вещество анода может растворяться, на катоде могут отлагаться продукты восстановления.

Поскольку электроны протекают от анода к катоду во внешней цепи быстрее, чем успевают протекать электродные реакции, то на катоде будут накапливаться электроны, а на аноде по той же причине накапливаться избыток положительных зарядов. Потенциал катода при этом сместится от равновесного значения в сторону отрицательных значений, а анода — в сторону положительных.

Изменение потенциала от равновесного при протекании внешнего тока носит название электрохимической поляризации электродов. Различают к а т о д н у ю п о л я р и з а ц и ю — смещение потенциала катода в отрицательную сторону от равновесного (Δe_k) и а н о д н у ю п о л я р и з а ц и ю — смещение потенциала анода в сторону положительных значений от равновесного (Δe_a):

$$\Delta e_k = e_p - e_i, \quad \Delta e_a = e_i - e_p, \quad (3)$$

где e_i — потенциал электрода при протекании внешнего тока; e_p — равновесный потенциал электрода.

По мере уменьшения сопротивления во внешней цепи ($R_{\text{вн.}}$) гальванического элемента сила тока растет (рис. 62), а потенциалы катода и анода сближаются. Напряжение на клеммах элемента уменьшается. Максимальный ток достигается, когда $R_{\text{вн.}} = 0$

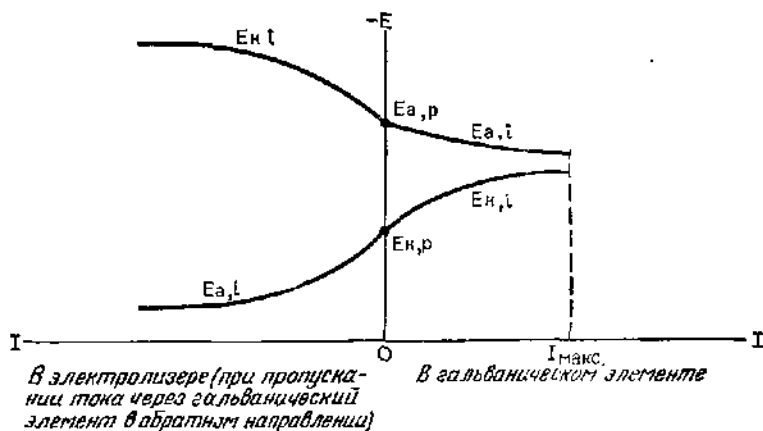


Рис. 62. Изменение потенциалов электродов в зависимости от плотности внешнего тока (поляризационные кривые) при работе гальванического элемента (справа) и при электролизе (слева)

(короткое замыкание). Но и при коротком замыкании элемента потенциалы катода и анода не равны друг другу, так как часть напряжения падает на сопротивлении раствора ($R_{\text{раств.}}$). По закону Ома

$$(E_k - E_a)_{R_{\text{вн.}}=0} = I_{\text{макс.}} \cdot R_{\text{раств.}}, \quad (4)$$

где $I_{\text{макс.}}$ — максимальный ток при коротком замыкании элемента.

Если же через гальванический элемент пропустить ток в обратном направлении, для чего к электродам элемента нужно приложить противоположно направленное напряжение от другого источника тока с большей э.д.с., то электрохимические реакции будут протекать в обратном направлении и потенциалы электродов будут удаляться друг от друга по мере уменьшения сопротивления во внешней цепи. При этом электрод, бывший в гальваническом элементе катодом, станет при электролизе анодом, а анод соответственно катодом (рис. 62).

Кривая, показывающая зависимость плотности внешнего тока (катодного или анодного) от потенциала, называется поляризационной кривой (катодной или анодной).

Электрохимическая поляризация является признаком необратимости электрохимических процессов. Действительно, чем больше поляризация электродов, тем меньше будет напряжение на клеммах гальванического элемента (рис. 62) и, следовательно, тем меньше окажется полезная работа, которую может совершить химическая реакция, так как в этом случае для одного моля вещества

$$A = zF(E_k - E_a) < zF(E_k^p - E_a^p),$$

где E_k^p и E_a^p — равновесные потенциалы катода и анода. То же относится и к электролизу. Чем быстрее будет проводиться элект-

ролиз, тем большее напряжение нужно накладывать на электролизер и тем большая часть подводимой энергии будет обесцениваться.

Электрическая энергия при электролизе расходуется, как уже отмечалось, на повышение химической энергии продуктов электролиза, на нагревание системы и перенос вещества. При выделении электролизом n z -экв веществ (гл. VII, ур. 7а) работа, затрачиваемая на повышение химической энергии системы:

$$A_{\text{хим.}} = A = nF (e_p - e_i), \quad (5)$$

а вся работа, затраченная при электролизе:

$$A_z = nF (e_i - e_p) = nF (e_p - e_p + \Delta e_a + \Delta e_k + \Delta e_R) = A_{\text{хим.}} + nF (\Delta e_a + \Delta e_k + \Delta e_R), \quad (6)$$

где Δe_R — падение напряжения на сопротивлении раствора.

§ 2. Стадийность в электрохимических процессах

Каковы же причины накопления зарядов на электродах при протекании внешнего тока?

Если бы электроны могли беспрепятственно переходить через фазовую границу электрода на частицы окислителя и обратно, тогда бы потенциал не отклонялся от равновесного. Значит, одной из причин накопления зарядов на электродах может быть торможение электрохимической стадии перехода заряженных частиц из одной фазы в другую через ионный двойной слой, который является энергетическим барьером для такого перехода. По мере увеличения отрицательного заряда электрода облегчается переход катионов через двойной слой из раствора и затрудняется переход катионов из электрода в раствор. Переход электронов с поверхности электрода на частицы окислителя при этом облегчается. С увеличением положительного заряда электрода облегчается выход в раствор катионов или переход из раствора на электрод анионов, но переход электронов из металла в сторону раствора затрудняется. *Электрохимическая поляризация электрода, вызванная затруднением протекания электрохимической реакции перехода, называется перенапряжением перехода (η_n).*

Перенапряжение перехода равно разности между потенциалом электрода, через который протекает ток, и равновесным потенциалом:

$$\eta_n = e_i - e_p \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что η_n катодной реакции имеет отрицательный знак.

Другой причиной накопления зарядов на электродах может явиться задержка в подводе к катоду окислителя (к аноду восстановителя) и удаления с поверхности электродов продуктов окисления-восстановления. В этом случае поляризация электродов называется *концентрационной поляризацией* или *перенапряжением концентрации (η_k)*.

Если концентрация окислителя-восстановителя на поверхности электрода определяется скоростью диффузии, то электрохимическую поляризацию называют перенапряжением диффузии (η_d).

В отдельных случаях концентрация окислителя-восстановителя у поверхности электрода зависит от скорости его образования химическим путем. Так, например, концентрация восстанавливающихся на катоде ионов H^+ из слабой кислоты может оказаться зависимой от скорости диссоциации молекул на ионы. Торможение электродной реакции может быть также вызвано замедленностью химической реакции, следующей за стадией перехода. Примером может служить значительное перенапряжение реакции восстановления водорода вследствие замедленности рекомбинации адсорбированных атомов водорода в молекулы. Поляризация, вызванная замедленностью химической реакции, называется перенапряжением химической реакции (η_p).

Перечисленные виды перенапряжения часто встречаются одновременно и составляют электрохимическую поляризацию:

$$\Delta e = \eta_d + \eta_k, \quad \eta_k = \eta_d + \eta_p \quad (8)$$

Рассмотрим зависимость перенапряжения перехода и диффузии от плотности внешнего тока.

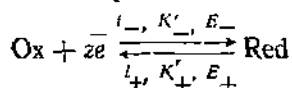
§ 3. Перенапряжение электрохимической реакции (перенапряжение реакций перехода)

В 1930 г. Т. Эрдей Груз и М. Фольмер вывели уравнение, описывающее зависимость скорости реакции перехода (i_- , i_+) от потенциала. Скорость гетерогенной химической реакции для простоты первого порядка, отнесенная к единице поверхности твердой фазы, описывается известным уравнением химической кинетики (гл. X):

$$v = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C \cdot e^{-E/RT}, \quad (9)$$

где v — скорость реакции; K — константа скорости реакции; C — концентрация реагирующего вещества на границе раздела фаз, моль \cdot см $^{-3}$; E — энергия активации процесса. Множитель $e^{-E/RT}$ показывает долю вещества от концентрации C , способную вступить в химическое взаимодействие (долю частиц, энергия которых равна и выше E).

Для электрохимического процесса



уравнение (9) принимает вид:

$$i_+ = K'_+ [Red] e^{-E_+/RT} \quad (10)$$

$$i_- = -K'_- [Ox] e^{-E_-/RT}, \quad (10a)$$

где i_+ и i_- — анодный и катодный токи; K_-' и K_+' — константы скоростей катодной и анодной реакций; $[\text{Red}]$ и $[\text{Ox}]$ — активные концентрации восстановленной и окисленной формы вещества. Знак минус перед правой частью уравнения (10а) необходим, чтобы получить отрицательное значение катодного тока.

Характерно, что энергия активации стадии перехода зависит от величины потенциала. Уменьшение потенциала приводит к уменьшению E_- и к увеличению E_+ , а увеличение — к увеличению E_- и к уменьшению E_+ . С учетом зависимости E_- и E_+ от потенциала уравнение (10) записывается следующим образом:

$$i_+ = K_+ [\text{Red}] e^{2,3 \varepsilon / b_a} \quad (11)$$

$$i_- = -K_- \cdot [\text{Ox}] e^{-2,3 \varepsilon / b_k}, \quad (11a)$$

где b_a и b_k — коэффициенты пропорциональности для анодной и катодной реакций.

Из уравнения Фольмера (11) следует, что скорость электродной реакции находится в экспоненциальной зависимости от потенциала. При увеличении потенциала скорость анодной реакции возрастает, а катодной — уменьшается. При смещении потенциала электрода от его равновесного значения на 120 мВ и более ток обратной реакции по сравнению с током прямой реакции становится пренебрежительно малым и внешний ток становится равным прямому току:

$$i_a = K_+ [\text{Red}] e^{2,3 \varepsilon / b_a} - K_- [\text{Ox}] e^{-2,3 \varepsilon / b_k} \approx i_+ \approx K_+ [\text{Red}] e^{2,3 \varepsilon / b_a} \quad (12)$$

$$i_k \approx i_- \approx -K_- [\text{Ox}] \cdot e^{-2,3 \varepsilon / b_k} \quad (12a)$$

На рисунке 63 показана зависимость катодного i_- и анодного i_+ токов от потенциала. Точка С на оси потенциалов соответствует

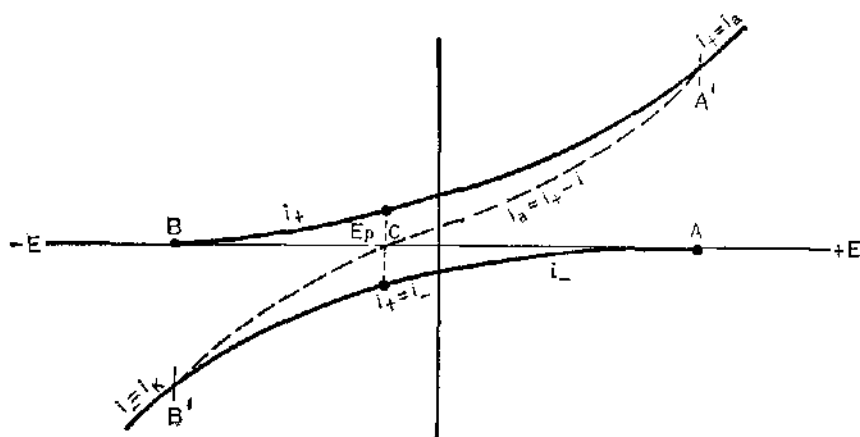


Рис. 63. Зависимость катодного, анодного и внешнего тока от потенциала для случая, когда перенапряжен электрохимический переход

равновесному потенциалу, при котором $i_+ = |i_-|$ и внешний ток равен нулю. При потенциале в точке B $i_+ \rightarrow 0$ и $i_- = i_0$, а при потенциале в точке A $i_- \rightarrow 0$ и $i_+ = i_0$. Пунктирная кривая, проходящая через точки B, C, A , является реальной поляризационной кривой, показывающей зависимость внешнего тока от потенциала, который равен алгебраической сумме токов $i_+ + i_-$.

Из уравнения Эрдей Груза и Фольмера можно получить зависимость перенапряжения перехода η_a от плотности внешнего тока, когда $i_{\text{вн}} = i_0$ или $i_{\text{вн}} = i_k$. Так как согласно уравнению (7) $\eta_a = \epsilon_i - \epsilon_p$, то из уравнений (11) и (11a) находят значения ϵ_i путем их логарифмирования, а также ϵ_p при $i_+ = |i_-| = i_0$ из уравнений (11, 11a). После подстановки значений ϵ_i и ϵ_p в уравнение (7) перенапряжение катодной реакции при $i_{\text{вн}} = i_-$

$$\eta_- = b_k \lg i_0 - b_k \lg |i_k| \quad (13)$$

Перенапряжение анодной реакции

$$\eta_+ = -b_a \lg i_0 + b_a \lg i_a \quad (13a)$$

Если $b_k \lg i_0$ и $-b_a \lg i_0$ обозначить через константы a_k и a_a , то уравнения (13, 13a) примут вид:

$$\eta_- = a_k - b_k \lg |i_k|, \quad \eta_+ = a_a + b_a \lg i_a \quad (14)$$

Зависимость перенапряжения от плотности тока, подчиняющаяся уравнениям (14), была установлена опытным путем И. Тафелем в 1903 г. и вошла в литературу под названием уравнения Тафеля.

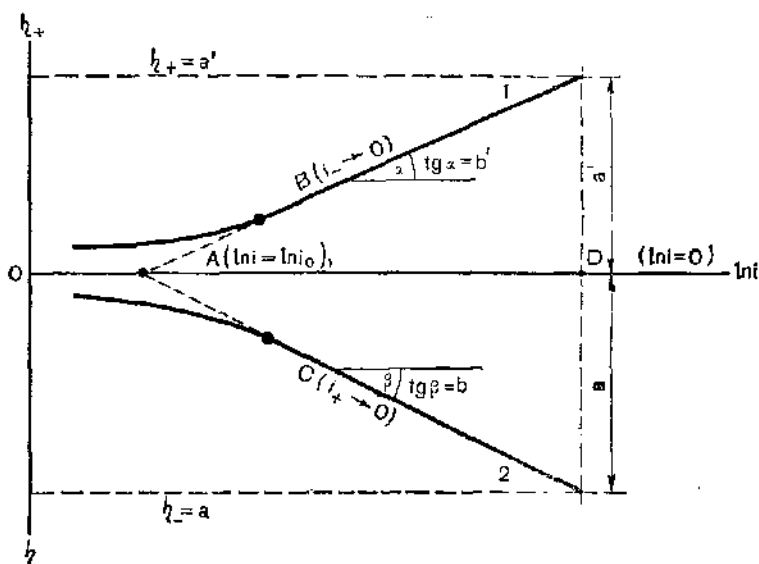


Рис. 64. Зависимость перенапряжения перехода электрохимической реакции от логарифма плотности внешнего тока (1 и 2 — анодная и катодная поляризационные кривые)

Измеряемое перенапряжение при ≥ 120 мВ, как следует из уравнения Тафеля, является линейной функцией логарифма плотности внешнего тока. Константы a_a и a_k равны перенапряжению при плотности тока в $1 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2}$ ($\lg i = 0$), а константы b_a и b_k равны тангенсу угла наклона тафелевских прямых (рис. 64).

Продолжение линейных участков кривых до их пересечения дает в точке А логарифм тока обмена. В точках С и В, в которых кривые переходят в прямые линии, противоположный ток становится равным нулю.

Константы a_a и a_k определяются величиной тока обмена, который, в свою очередь, зависит от природы электродной реакции, химической природы электрода, его подготовки, а также от концентрации реагирующего вещества. Чем больше ток обмена, тем меньше по абсолютной величине константа a в уравнении Тафеля.

Коэффициенты b_a и b_k в уравнении Тафеля не зависят от перечисленных факторов. Их величина определяется числом электронов, принимающих участие в электронном переходе (z). При $t = 25^\circ \text{C}$ $b = \frac{0,0592}{0,5 \cdot z}$ (е).

§ 4. Перенапряжение диффузии

Мы ограничимся рассмотрением случая, когда скорость электродной реакции определяется скоростью диффузии вещества, непосредственно подвергающегося электронному переходу.

Скорость диффузии по закону Фика зависит от градиента концентрации $\frac{C_0 - C_s}{\delta}$ и от коэффициента диффузии D :

$$m = DS \frac{C_0 - C_s}{\delta} \cdot \tau, \quad (15)$$

где m — количество продиффундировавшего вещества в *моль* за время τ через границу с площадью S ; C_0 и C_s — концентрация вещества в объеме раствора и соответственно у поверхности электрода в *моль* в см^3 ; δ — толщина в *см* диффузионного слоя, в котором наблюдается изменение концентрации вещества от C_0 до C_s .

Размерность коэффициента диффузии $D = [\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}] = \left(\frac{\text{моль} \cdot \text{см} \cdot \text{см}^3}{\text{см}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{сек}} \right)$.

Выразим скорость диффузии через силу тока. По законам Фарадея

$$m = \frac{J \cdot \tau}{zF}, \quad (16)$$

где m — количество вещества в *моль*.

Подставив в уравнение (15) значение m из уравнения (16), получим:

$$J = zFDS \cdot \frac{C_0 - C_s}{\delta} \quad (17)$$

Заменив силу тока на его плотность, получим:

$$i = zFD \frac{C_0 - C_S}{\delta} \quad (17a)$$

Толщина диффузионного слоя зависит от перемешивания раствора. По мере увеличения скорости движения раствора относительно поверхности электрода она уменьшается, а плотность тока соответственно увеличивается.

Если при неизменной толщине диффузионного слоя увеличивать плотность тока, то концентрация реагирующего вещества у поверхности электрода уменьшается до нуля ($C_S = 0$). При этом достигается предельное значение плотности внешнего тока — так называемый предельный диффузионный ток i_d , когда скорость реакции полностью определяется диффузией.

$$\text{При } C_S = 0 \quad i = i_d = zFD \frac{C_0}{\delta} \quad (18)$$

Разделив уравнение (17 а) на уравнение (18), получим:

$$\frac{i}{i_d} = 1 - \frac{C_S}{C_0}, \quad i = i_d \left(1 - \frac{C_S}{C_0}\right) \quad (19)$$

Перенапряжение диффузии, как и перенапряжение перехода, равно разности между потенциалом электрода под током и равновесным потенциалом:

$$\eta_d = e_i - e_p \quad (20)$$

Примем для простоты, что при протекании внешнего тока изменяется лишь концентрация исходного вещества, а концентрация продукта реакции остается неизменной (хотя это и не соответствует действительности в том случае, когда обе формы вещества — окисленная и восстановленная — находятся в растворе). При принятии условия величина потенциала e_i определяется концентрацией веществ у поверхности электрода, а e_p — концентрацией вещества в объеме раствора¹. Подставив в уравнение (20) значения e_i и e_p в соответствии с формулой Нернста для электрода, обратимого относительно катионов, получим:

$$\eta_d = e^0 + \frac{b^0}{z} \lg C_S - \left(e^0 + \frac{b^0}{z} \lg C_0 \right) = \frac{b^0}{z} \lg \frac{C_S}{C_0} \quad (21)$$

Но так как из уравнения (19)

$$\frac{C_S}{C_0} = 1 - \frac{i}{i_d}, \quad \text{то } \eta_d = \frac{b^0}{z} \lg \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) \quad (21a)$$

Уравнение (21 а) носит название уравнения перенапряжения диффузии.

¹ Данное положение справедливо в том случае, если перенапряжением перехода по сравнению с перенапряжением диффузии можно пренебречь ($\eta_d \gg \eta_m$).

При достижении предельного тока диффузии градиент концентрации достигает своего предельного значения и плотность тока далее не зависит от потенциала — η_d стремится к бесконечности.

В действительности же при значительном смещении потенциала от равновесного становится возможным протекание какой-либо новой электродной реакции и сила тока снова увеличивается.

При анодном растворении металлов у поверхности электрода диффузия направлена от электрода. Концентрация катионов с увеличением плотности анодного тока возрастает, что в конечном итоге приводит к выпадению соли на поверхности электрода и к образованию солевой пленки, экранирующей электрод. Сила тока при этом резко уменьшается и электрод пассивируется.

§ 5. Полярография

Как следует из уравнения (18), предельный диффузионный ток прямо пропорционален концентрации реагирующего вещества, если толщина диффузионного слоя неизменна. На этой зависимости чешским электрохимиком Я. Гейровским в 1922 г. был разработан полярографический метод количественного и качественного анализа веществ, способных восстанавливаться на ртутном катоде.

При восстановлении катионов металлы образуют с ртутью амальгамы. Равновесный потенциал амальгамного электрода зависит как от концентрации катионов в растворе, так и от концентрации металла в амальгаме (см. уравн. гл. VII, 28). С увеличением силы катодного тока концентрация катионов в приэлектродном слое уменьшается, а металла в поверхностном слое в ртути — возрастает.

Зависимость потенциала амальгамного электрода от силы внешнего тока выражается уравнением Я. Гейровского — Д. Ильковича (1935):

$$e = e_{1/2} - \frac{b^0}{z} \lg \frac{I}{I_d - I}, \quad (22)$$

где $e_{1/2}$ — потенциал ртутного катода при силе тока, равной половине силы предельного диффузионного тока: $I_{e_{1/2}} = \frac{1}{2} I_d$. Этот потенциал называют потенциалом полуволны. Он не зависит от концентрации катионов и является стандартным потенциалом амальгамного электрода, когда активности металла в амальгаме и катионов в растворе равны. Значения $e_{1/2}$ для различных катионов являются справочными величинами.

Таким образом, метод полярографии сводится к снятию зависимости потенциала ртутного катода от силы внешнего тока. Для того чтобы исключить влияние миграции ионов в электрическом поле на предельный диффузионный ток, в анализируемый раствор вводят электролит — фон, катионы которого восстанавливаются

на ртути труднее определяемых катионов, например, K_2SO_4 или KCl . Раствор помещают в ячейку, как на рисунке 65. Ртуть на дне ячейки служит анодом. Ее поверхность велика. Перенапряжение ионизации ртути очень мало и ее потенциал при протекании анодного тока практически равен равновесному потенциалу. Если в анализируемом растворе содержатся анионы Cl^- , то ртутный анод окажется каломельным электродом сравнения, а если анионы SO_4^{2-} , то ртутно-сульфатным. Следовательно, ртутный анод одновременно является и неполяризуемым электродом сравнения.

Катодом служит вытекающая из капилляра ртуть при постоянном давлении. Площадь капелек ртути в момент отрыва не превышает $0,1 \text{ см}^2$, что позволяет при низкой силе тока достигать больших плотностей тока и предельного диффузионного тока даже при значительных концентрациях восстанавливаемых катионов.

На рисунке 65 представлена простейшая установка для проведения полярографического анализа (в настоящее время существуют разнообразные автоматические электронные и осциллографические полярографы).

Напряжение, накладываемое на ячейку, увеличивают передвижением контакта потенциометра вправо. Его легко рассчитать, если известна э.д.с. источника постоянного тока (см. гл. VII, 34).

Задаваемое напряжение, взятое с отрицательным знаком, практически равно потенциалу амальгамного катода, взятого по отношению к электроду сравнения, которым является донная ртуть.

Из полученной таким способом кривой зависимости силы тока от потенциала (рис. 66) находят графически потенциал полуволны, по величине которого устанавливают природу катиона (качественный анализ), и предельный диффузный ток, который пропорционален концентрации катионов.

Так как коэффициент пропорциональности $\frac{zFD}{\delta}$ в уравнении

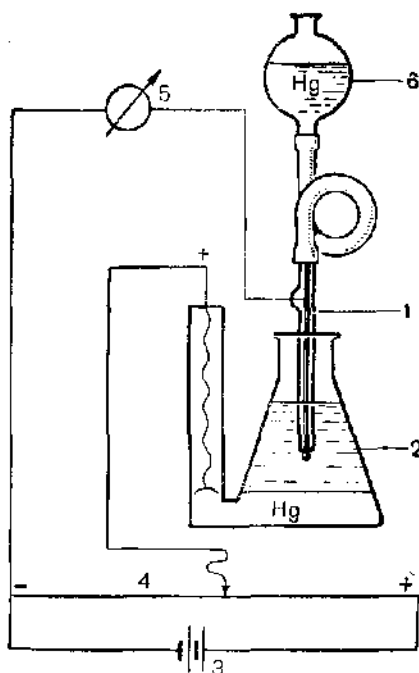


Рис. 65. Схема установки для получения полярограммы:

1 — капилляр, из которого каплет ртуть под постоянным давлением; 2 — сосуд с исследуемым раствором; 3 — аккумулятор; 4 — линейка с реохордом; 5 — гальванометр; 6 — резервуар с ртутью

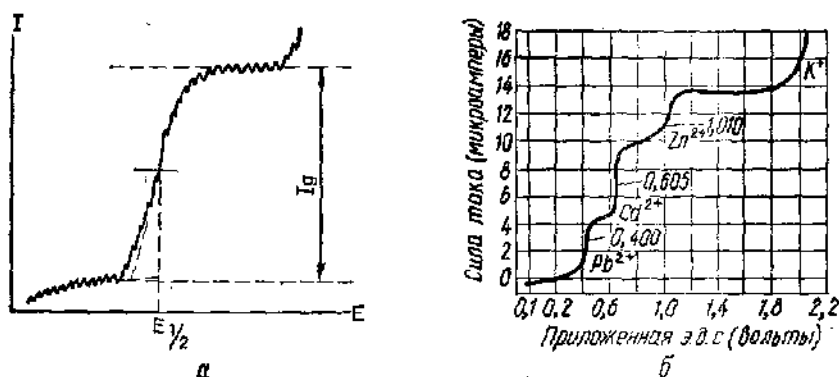


Рис. 66. Полярограмма раствора, содержащего один сорт катионов (а) и содержащего смесь катионов (б)

(18) не известен, то после установления природы анализируемых катионов определяют I_d для раствора с известной их концентрацией и далее решают пропорцию: $\frac{I_d}{I_{d,C_x}} = \frac{C}{C_x}$.

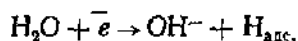
Полярографический метод анализа нашел очень широкое применение благодаря высокой чувствительности и возможности анализировать смеси катионов. Он применяется также при изучении комплексных соединений и кинетики электрохимических реакций.

§ 6. Кинетика восстановления и перенапряжение водорода

Рассмотрим особенности электрохимической кинетики на примере катодного восстановления водорода. Изучение зависимости скорости восстановления водорода от различных факторов представляет большой практический интерес. При электролитическом получении водорода перенапряжение необходимо предельно снизить, с тем чтобы уменьшить расход электроэнергии. В аккумуляторах, при коррозии и электролитическом выделении металлов, напротив, перенапряжение водорода необходимо предельно повысить.

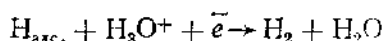
Электрохимический процесс восстановления водорода складывается из нескольких последовательных и параллельных стадий.

Стадии электронного перехода предшествует диффузия ионов H_3O^+ к электроду. Ионы водорода обладают высокой подвижностью и поэтому в сильно кислых средах диффузия не лимитирует скорость всего процесса даже при больших катодных токах. Предельный диффузионный ток по ионам водорода достигается лишь в слабокислой среде и значителен по величине. В нейтральной и щелочной среде водород восстанавливается из воды:



Стадия электронного перехода является наиболее замедленной при восстановлении водорода на многих металлах.

За стадией перехода следует химическая стадия рекомбинации атомов водорода в молекулы. В тех же случаях, когда эта стадия сильно заторможена, молизация водорода может осуществляться электрохимическим путем:



Эта стадия перехода носит название электрохимической десорбции. Стадии рекомбинации и электрохимической десорбции в ряде случаев протекают параллельно.

Атомарный водород адсорбируется такими металлами, как платина, палладий, железо, никель. С некоторых металлов (ртути) возможна частичная эмиссия атомарного водорода в раствор.

Молекулярный водород десорбируется и насыщает раствор в приэлектродном слое. При достижении определенной степени перенасыщения образуются пузырьки газообразного водорода, которые зарождаются на поверхности металла.

Величина перенапряжения разряда ионов H_3O^+ , рекомбинации атомов в молекулы и электрохимической десорбции водорода определяется природой металла — катода и, в частности, энергией связи атомарного водорода с металлом $E_{\text{м-д}}$. С повышением $E_{\text{м-д}}$ перенапряжение разряда ионов H^+ и перенапряжение рекомбинации уменьшаются. Перенапряжение рекомбинации уменьшается в ряду металлов: Pb, Sn, Zn, Cu, Ag, Fe, Ni, W, Pd, Pt. Перенапряжение разряда наиболее высоко на ртути и свинце, наиболее низко на платине и палладии.

На ртути, свинце, цинке, кадмии наиболее замедленной является стадия разряда. Стадия рекомбинации затруднена и восстановленный водород удаляется по механизму электрохимической десорбции. Коэффициент b_k в уравнении Тафеля на ртути составляет 120 мВ, что отвечает $z = 1$. На платине и палладии стадия разряда протекает очень легко. Коэффициент $b_k = 30$ мВ. Удаление водорода происходит путем рекомбинации атомов в молекулы. Эта стадия наиболее замедленная. При очень высоких плотностях катодного тока, когда по ионам H^+ достигается предельный диффузионный ток, водород восстанавливается из воды и перенапряжение разряда увеличивается. Коэффициент b_k возрастает до 120 мВ и стадией, лимитирующей скорость всего процесса на Pt и Pd, становится стадия разряда.

На металлах группы железа наиболее перенапряжена стадия разряда ($b_k = 120$ мВ). Предполагается, что водород с поверхности этих металлов удаляется как путем рекомбинации, так и электрохимической десорбции, причем перенапряжение этих стадий близко к перенапряжению стадии разряда.

В таблице 40 приведены значения константы a_r и b_r в уравнении Тафеля для реакции восстановления водорода на некоторых металлах.

Значения констант a_k и b_k в уравнении Тафеля для восстановления водорода из некоторых металлах ($t = 20^\circ\text{C}$) из кислых сред

Металл	a_k в в	b_k в мв	Металл	a_k в в	b_k в мв
Pt	-0,10	30	Bi	-0,84	120
Pd	-0,24	30	Cu	-0,87	120
Au	-0,40	70	Ag	-0,95	100
Ni	-0,63	110	Al	1,00	100
Fe	-0,70	120	Sn	-1,20	130
			Zn	-1,24	120
			Cd	-1,40	120
			Hg	-1,41	114
			Pb	-1,55	110

Перенапряжение водорода зависит не только от природы металла, но от рН, анионного состава раствора и присутствия в нем поверхностно-активных веществ. Так, например, на ртутном катоде перенапряжение максимально в нейтральной среде. Особенно сильно на η_n влияют поверхностно-активные вещества, хорошо адсорбирующиеся на металлах, и в большинстве случаев увеличивают константу a_k , а в некоторых случаях и константу b_k в уравнении Тафеля. На этом свойстве основано их применение как замедлительной коррозии металлов в кислотах.

С повышением температуры η_n понижается и температурный коэффициент $\frac{d\eta}{dt}$ составляет 1—4 мв/град.

§ 7. Электролиз

Электролизом называется окисление — восстановление веществ электрическим током.

Электролиз позволяет проводить самопроизвольно протекающие реакции в обратном направлении без повышения температуры.

В практике важнейшей экономической задачей является увеличение скорости электролиза и уменьшение расхода электроэнергии на единицу получаемого продукта.

1. **Электролизер, электроды.** Электрическая цепь для проведения электролиза состоит из последовательно включенных источника постоянного тока, переменного сопротивления, амперметра и электролизера и присоединенного к электродам параллельно внешней цепи вольтметра.

При выборе материала для изготовления катода учитывают его коррозионную стойкость в данном электролите и влияние вещества электрода на перенапряжение катодной реакции. Вещество катода при электролизе обычно остается неизменным. Сложнее обстоит дело с выбором материала для изготовления анода, так как анод

под действием тока может растворяться, что не всегда допустимо. Поэтому нерастворимые аноды изготовляют из трудно окисляющихся платины, графита или из металлов и сплавов, на которых при их окислении образуются электропроводящие защитные пленки, например окисные пленки на нержавеющей стали, пленка из хлористого серебра на серебре, из сульфата свинца на свинце и т. д. При электрорафинировании, в гальванопластике и гальваностегии аноды изготовляются из того же металла, какой восстанавливается на катоде. Тогда вещество анода окисляется и в виде катионов переходит в раствор. Катионы, достигая катода, восстанавливаются на нем снова до металла. Часто продукты катодной и анодной реакции способны взаимодействовать между собой с образованием исходных или новых веществ. Продукты катодной реакции на аноде могут снова окисляться, а продукты анодной реакции — восстанавливаться на катоде. В таких случаях катодное и анодное пространства разделяют диафрагмой из асбеста, стекловолокна или других материалов.

2. Выход по току. Кулонометрия. По количеству выделенного электролизом вещества и величине электрохимического эквивалента можно измерить количество протекшего электричества, а следовательно, и силу тока:

$$I = \frac{mF}{\Sigma t} \quad (23)$$

В практике часто на электродах выделяется веществ меньше, чем следует из законов Фарадея. Это объясняется протеканием параллельно основной электродной реакции побочных реакций. Так, при электролизе подкисленного раствора сульфата цинка только около 60% электричества расходуется на восстановление цинка и 40% — на восстановление водорода. Для оценки потерь электричества на побочные реакции введено понятие выхода по току (γ):

$$\gamma = \frac{m_{\text{оп.}}}{m_{\text{теор.}}}, \quad (24)$$

где $m_{\text{оп.}}$ и $m_{\text{теор.}}$ — количество вещества, найденное из опыта и рассчитанное по законам Фарадея соответственно.

Подставив значение $m_{\text{теор.}}$ из уравнения (VII,5) в уравнение (24), получим:

$$\gamma = \frac{m_{\text{оп.}} \cdot 96500}{It\Sigma} \quad (25)$$

Электролизеры, с помощью которых измеряют количество выделенного вещества, называются **кулонометрами**.

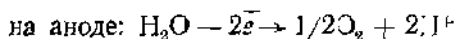
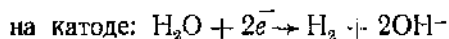
В кулонометрах выход по току должен составлять 100%, т. е. побочные реакции должны быть исключены. Широко применяются весовые (серебряный, медный) и объемные (ртутный, газовые) кулонометры. В серебряном кулонометре анод изготовлен из платины или серебра, а катод только из серебра. Анод отделен от катода диафрагмой. Кулонометр заполняют слегка подкисленным раство-

ром азотнокислого серебра. По увеличению веса катода определяют количество электричества, прошедшего через раствор.

По количеству электричества, прошедшего через кулонометр, включенный последовательно в цепи с электролизером, можно определить выход по току, если известно количество веществ, выделившихся в электролизере. Определяют катодный и анодный выход по току. По количеству прошедшего через раствор электричества, которое необходимо для полного превращения растворенного вещества, представляется возможным определить его концентрацию. Катодное превращение вещества с аналитической целью проводят, как правило, на ртути, анодное на платине. Методом кулонометрии определяют толщину гальванических покрытий, окисных пленок и т. д.

3. Химическая поляризация электродов. Как следует из рисунка 66, электролиз начинается при смещении внешним напряжением потенциала катода от равновесного значения в сторону отрицательных, а потенциала анода — в сторону положительных значений. При равновесной же э.д.с. внешний ток в цепи равен нулю. В рассматриваемом случае электроды отличаются химическим составом и погружены в растворы своих солей. В отсутствие тока на них протекают соответствующие равновесные электродные реакции с характерными для них значениями электродных потенциалов.

Далее рассмотрим случай, когда электролизу подвергается один раствор на инертных электродах, например электролиз раствора Na_2SO_4 на платиновых электродах. В этом случае на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород:



Однако в разомкнутой цепи водорода и кислорода на электродах нет и равновесия



не существуют.

При наложении внешнего напряжения и плавном его увеличении электролиз воды начнется лишь, когда внешнее напряжение превысит равновесную э.д.с. кислородно-водородной цепи. До этого на катоде будут накапливаться электроны, а у катода — катионы Na^+ , на аноде — накапливаться положительные заряды, а у анода — анионы SO_4^{2-} . На зарядание двойного электрического слоя электродов требуется очень малое количество электричества. По мере смещения потенциала катода в сторону отрицательных, а потенциала анода в сторону положительных значений концентрация водорода на катоде и кислорода на аноде будет увеличиваться от нуля до предельных значений, выше которых выделяются газообразные продукты электролиза. При этом ток, необходимый

для накопления водорода и кислорода на электродах и поддержания их равновесных концентраций, незначителен и его величиной можно пренебречь. В результате катод превращается в водородный, анод — в кислородный электрод с соответствующими значениями равновесных потенциалов. Возникшая в результате изменения химической природы электродов э.д.с. называется э.д.с. химической поляризации ($E_{х.п.}$).

Примером химической поляризации электродов может служить также превращение при никелировании изделия из меди медного электрода в никелевый.

Ток заметной величины проходит через электролизер лишь тогда, когда внешнее напряжение превосходит э.д.с. химической поляризации (когда потенциал катода меньше, а анода — больше, чем равновесный потенциал электродной реакции). Э.д.с. химической поляризации равна разности равновесных потенциалов электродных реакций, протекающих на аноде и на катоде:

$$E_{х.п.} = e_p - e_r \quad (26)$$

Напряжение на клеммах электролизера (E) складывается из $E_{х.п.}$, перенапряжений катодной и анодной реакций (η_k и η_a) и падения напряжения на сопротивлении раствора ($\Delta E_{р-р} = I \cdot R_{р-р}$):

$$E_a = E_{х.п.} + \eta_a + |\eta_k| + \Delta E_{р-р} \quad (27)$$

Оно зависит от силы тока при электролизе.

4. Особенности электролиза водных растворов электролитов. В условиях электролиза вода устойчива в довольно узкой области потенциала — 1,23 в (рис. 67), если не принимать в расчет перенапряжение выделения водорода и кислорода.

Найдем, пользуясь формулой Нернста, зависимость потенциалов водородного и кислородного электродов от рН при 25 °С и $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ атм.

Уравнениям электродных реакций $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ и $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$ соответствуют значения равновесных электродных потенциалов:

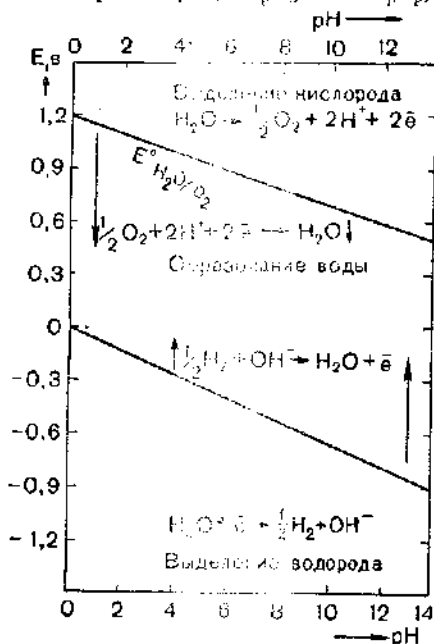


Рис. 67. Диаграмма электрохимической устойчивости воды при $p_{H_2} = p_{O_2} = 1$ атм.

$$e_{H^+/H_2, Pt} = -0,0592 \text{ рН и}$$

$$e_{OH^-/O_2, Pt} = 0,401 - 0,0592 \lg a_{OH^-} = 1,229 - 0,0592 \text{ рН}$$

Э.д.с. водородно-кислородной цепи равна:

$$E = e_{OH^-/O_2, Pt} - e_{H^+/H_2, Pt} = 1,229 - 0,0592 \text{ рН} - \\ - (-0,0592 \text{ рН}) = 1,229 \cong 1,23 \text{ в}$$

Пользуясь диаграммой электрохимической устойчивости воды, легко установить, какие из электродных равновесий и при каком значении рН можно осуществить в водных растворах без разложения воды. Электродные реакции, равновесные потенциалы которых находятся за пределами электрохимической устойчивости воды, по термодинамическим условиям осуществить нельзя. Так, если в водный раствор сульфата натрия погрузить электрод из натрия, то окисляться будет натрий, а восстанавливаться — водород, и равновесие $Na^+ + e \rightleftharpoons Na$ установиться не может. В таких случаях значения стандартных потенциалов рассчитывают по величине изобарно-изотермического потенциала соответствующей химической реакции или определяют более сложными способами.

Зависимость потенциала выделения водорода и кислорода e_{H_2} и e_{O_2} от плотности тока и рН с учетом их перенапряжения подчиняется уравнениям:

$$e_{H_2} = e_{H^+/H_2, Pt} + \eta_{H_2} = -b^0 \text{ рН} - a_k - b_k \lg |i_k| \quad (28)$$

$$e_{O_2} = e_{H_2O/O_2, Pt} + \eta_{O_2} = 1,229 - b^0 \text{ рН} + a_a + b_a \lg i_a, \quad (28a)$$

которые легко выводятся из уравнений (VIII, 20), (VII, 23) (VII, 24) (VIII, 14).

Учитывая перенапряжение водорода на различных металлах (табл. 40) и значения равновесных потенциалов электродных реакций, по уравнению (28) можно установить, какие металлы представляется возможным восстановить из водных растворов их солей или щелочей.

В качестве примера сравним потенциал выделения цинка при $a_{Zn^{2+}} = 1$ и потенциал выделения водорода на цинковом электроде при рН = 5 и $i_k = 1 \text{ ма/см}^2$. При 25 °С $e_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ в}$. Перенапряжение выделения цинка, как и большинства других металлов, мало, и им можно пренебречь. Тогда $e_{Zn} \approx -0,76 \text{ в}$, $e_{H_2} = -0,0591 \cdot 5 - 1,24 - 0,12 \cdot 10^{-3} = -1,076 \text{ в}$.

Судя по величине потенциалов, цинк восстанавливается значительно легче при выбранных условиях, чем водород.

Далее найдем плотность тока восстановления водорода при $e = -0,76 \text{ в}$:

$$0,76 = -1,436 - 0,12 \lg i = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ ма/см}^2$$

Таким образом, ток восстановления водорода примерно в 400 раз меньше тока восстановления цинка.

Благодаря высокому перенапряжению водорода на ртути на ртутном катоде удается восстановить даже натрий. Натрий растворяется в ртути, и равновесный потенциал амальгамного натриевого электрода значительно менее отрицателен, чем потенциал натриевого электрода.

При потенциале, равном $-1,82$ в и $pH = 7$, ток восстановления водорода на ртути равен 1 ма/см^2 , а восстановления натрия 500 ма/см^2 , т. е. практически выделяется один натрий.

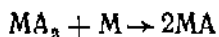
При катодном выделении металлов необходимо учитывать pH гидратообразования. С целью предупреждения выщелачивания на катоде гидроксидов металлов pH электролита поддерживают ниже pH гидратообразования, что достигается буферированием растворов.

Показательна также анодная реакция выделения хлора на графите. Равновесный потенциал хлорного электрода положительнее, чем кислородного (при $pH = 0$ $E^\circ_{\text{H}_2\text{O/O}_2, \text{рт}} = 0,815$ в против $E^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}_2, \text{рт}} = 1,36$ в), из чего следует, что хлор на аноде должен выделяться труднее, чем кислород. При низких плотностях тока ($i_a < 0,1 \text{ а/см}^2$) доля кислорода, выделяющегося на аноде, велика. Но так как перенапряжение кислорода на графите значительно выше, чем хлора, то при $i_a > 0,1 \text{ а/см}^2$ выход кислорода оказывается несоизмеримо более низким, чем хлора, и параллельной анодной реакцией выделения кислорода уже можно пренебречь.

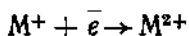
5. Особенности электролиза расплавленных веществ. При электролизе расплавов исключаются побочные реакции, связанные с разложением воды. При высоких температурах расплавы солей и щелочей хорошо диссоциируют на ионы. Ионы их более подвижны, чем гидратированные ионы в водных растворах. Поэтому сопротивление расплавов, а также перенапряжение диффузии мало. Перенапряжение перехода электронов и химических реакций при высоких температурах также невелико.

Процесс электролиза расплавов осложняется высокой химической активностью продуктов электролиза, возможностью их взаимодействия с газами воздуха, с электролитом и с материалами, из которых изготовлена ванна. Продукты электролиза должны быть полностью разделены, а вещества, применяемые в качестве электролитов, не должны содержать посторонних примесей. Температура плавления многих окислов и солей бывает высокой. Поэтому в электролит добавляют такие вещества, которые снижали бы ее.

Выход по току при электролизе из расплавов меньше 100%. Это объясняется взаимодействием восстановленного металла с солью по уравнению реакции:



и окислением соединений с пониженной валентностью на аноде:



Продукты анодной реакции могут достигать катода и восстанавливаться на нем, что снижает выход по току.

Для каждого конкретного случая электролиза из расплавов опытным путем найдены наиболее оптимальные условия, которые обеспечивают высокий выход по току при минимальном напряжении на ванне.

§ 8. Аккумуляторы

Аккумуляторы — обратимые гальванические элементы. Вещества электродов и электролиты подобраны в них с таким расчетом, чтобы обратимость химических процессов при зарядке (электролизе) достигалась с минимальной потерей энергии на побочные реакции и в виде теплоты.

Из большого количества гальванических элементов указанным требованиям удовлетворяют: свинцовый аккумулятор Планте, железноникелевый (кадмиево-никелевый) аккумулятор Эдиссона и серебряно-цинковый аккумулятор Андре.

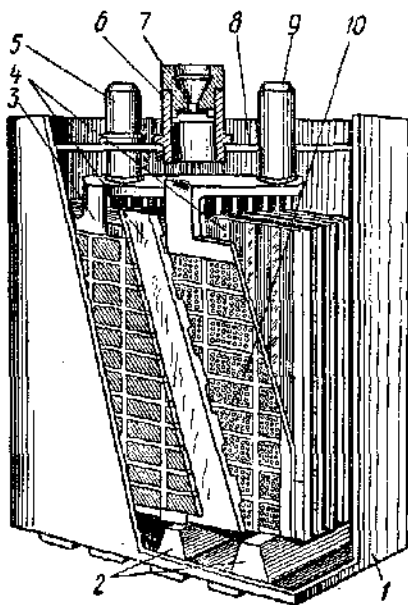


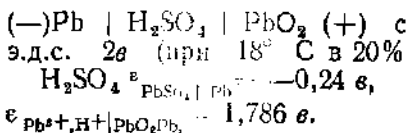
Рис. 68. Свинцовый (кислотный) аккумулятор:

1 — бетонный бачок; 2 — призм; 3 — отрицательная пластина; 4 — сепаратор; 5 — выводной полюс отрицательных пластин; 6 — заливное отверстие; 7 — пробка заливного отверстия; 8 — плоская крышка; 9 — выводной полюс положительных пластин; 10 — положительная пластина

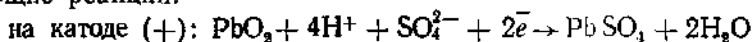
Свинцовый аккумулятор был изобретен в результате работ Б. С. Якоби, Г. Планте и братьев Тюдор. В незаряженном виде он состоит из свинцовых пластин, отлитых в виде решеток (рис. 68). Отверстия решеток отрицательных электродов заполнены пастой из свинцового глета PbO и воды, а положительных — суриком (Pb_3O_4).

Путем электролиза («формовка током») PbO превращают в губчатый свинец (темно-серого цвета), а Pb_3O_4 — в двуокись свинца PbO_2 (темно-коричневого цвета). Такие аккумуляторы называют сухозаряженными.

Перед использованием в аккумулятор наливают 30-процентный раствор серной кислоты (плотность 1,224). При этом образуется гальваническая цепь:

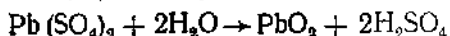
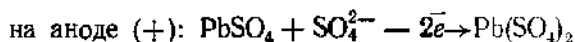
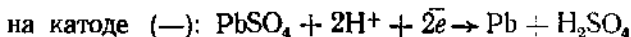


При зарядке аккумулятора на электродах протекают следующие реакции:

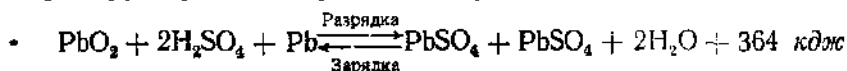


Вещества катода и анода превращаются в сульфат свинца.

При зарядке аккумулятора на электродах протекают следующие реакции:



Суммируя процессы зарядки и разрядки, получим:



При зарядке и разрядке аккумулятора полярность электродов остается неизменной. Выделение водорода на свинце при зарядке практически не происходит до полного восстановления двухвалентного свинца из-за высокого перенапряжения водорода на свинце. При дальнейшем электролизе на электродах наблюдается бурное выделение водорода и кислорода. При этом напряжение на клеммах повышается до 2,6 в, что указывает на окончание зарядки аккумулятора и на начало электролиза воды.

Емкость свинцового аккумулятора около 35 вт-ч (20 000 кл) на 1 кг массы. Аккумулятор отдает около 80% подведенной к нему энергии и считается разряженным, когда его напряжение упало на 10% (от 2 в).

В щелочном аккумуляторе Эдисона (рис. 69) электродами служат порошкообразные железо и гидрат окиси никеля (гидрат окиси никеля частично дегидратируется до NiOOH), в ка-

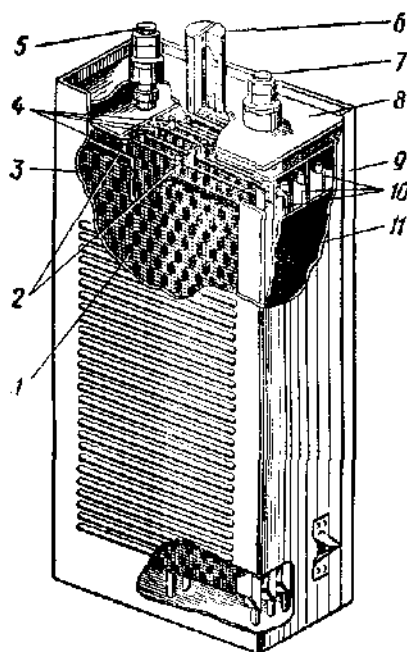


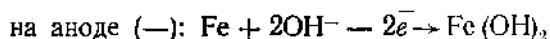
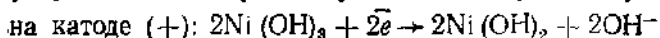
Рис. 69. Щелочной аккумулятор

1 — активная масса; 2 — распорные зонтичные палочки; 3 — ламель положительной пластины; 4 — положительные пластины; 5 — отрицательные пластины; 6 — положительный полюсный вывод; 7 — отрицательный полюсный вывод; 8 — крышка; 9 — корпус; 10 — вентиляционная пробка; 11 — отрицательная пластина

честве электролита берут 21-процентный раствор КОН:

(—) Fe | раствор КОН | Ni(OH)₂ (+). К электролиту часто добавляют LiOH, который заметно повышает емкость аккумулятора. Электроды изготавливают в виде пакетов из стальной ленты с большим числом отверстий для прохода электролита к действующей массе, закладываемой в пакеты.

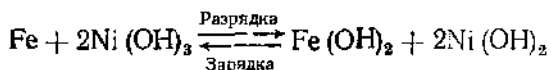
При разрядке на электродах протекают следующие процессы:



Э.д.с. щелочного аккумулятора — 1,33—1,40 в.

При зарядке железо из гидроксида (II) восстанавливается до металлического; на аноде катионы Ni²⁺ окисляются до Ni³⁺. Водород на железном катоде при зарядке аккумулятора не восстанавливается благодаря чрезвычайно низкой концентрации ионов водорода в растворе щелочи и значительному перенапряжению водорода на железе.

Суммарно процесс зарядки и разрядки можно изобразить следующим уравнением:



Максимальное напряжение при зарядке щелочного аккумулятора равно 1,8 в, конечное напряжение при разрядке 1—1,1 в. К.п.д. щелочных аккумуляторов меньше, чем свинцовых. Преимуществом щелочных аккумуляторов является их малый вес, простота ухода за ними, а также то обстоятельство, что случайные короткие замыкания не приносят такого вреда, как свинцовым аккумуляторам. При большой скорости образования сернокислого свинца он получается рыхлым, в результате чего электроды разрушаются.

В настоящее время в щелочных аккумуляторах в качестве действующей массы отрицательных электродов вместо мелкозернистого железа применяют металлический кадмий с примесью окислов железа. В этом случае при разрядке кадмий окисляется до гидроксида Cd(OH)₂. Железоникелевые аккумуляторы имеют значительно больший саморазряд и особенно при повышенных температурах, чем кадмиево-никелевые.

Серебряно-цинковые аккумуляторы обладают высокими электрическими характеристиками, которые превосходят характеристики щелочных и кислотных аккумуляторов в 4—5 раз. Удовлетворительная конструкция серебряно-цинкового аккумулятора была разработана французским ученым Г. Андре лишь в 1943 г. Серебряно-цинковые аккумуляторы имеют постоянное напряжение до конца разрядки, медленно саморазряжаются. Их можно разряжать током большой силы (аккумулятор весом 4,5 кг может дать разрядный ток до 1500 а).

§ 9. Электрохимическая коррозия металлов и явление пассивности

1. Термодинамическая устойчивость металлов. *Коррозией принято называть самопроизвольное разрушение металлов в результате их химического и электрохимического взаимодействия с внешней средой и превращение их в термодинамически устойчивые соединения (в оксиды, гидроксиды, соли).*

Коррозия металлов наносит большой ущерб народному хозяйству. Поэтому исследование коррозионных процессов и разработка способов защиты металлов от коррозии имеет важное значение. Большой вклад в теорию коррозии и защиты металлов внесли ученые нашей страны: Г. В. Акимов, А. Н. Фрумкин, Н. Д. Томашов, Н. М. Колотыркин и другие.

По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов. В первом случае протекает обычная гетерогенная химическая реакция между атомами металла и металлоида, например высокотемпературное окисление металлов кислородом, окисление поверхности алюминия на воздухе, взаимодействие металлов с серой и хлором. Во втором случае коррозионный процесс протекает в растворах электролитов и окисление-восстановление осуществляется электрохимическим путем. *Скорость электрохимической коррозии в отличие от химической зависит от потенциала корродирующего металла.* Однако, как было недавно показано Я. М. Колотыркиным и сотрудниками, и в электролитах окисление металлов при коррозии осуществляется как электрохимическим, так и частично химическим путем (например, растворение хромистых сталей в кислотах).

О склонности металлов к коррозии (о термодинамической неустойчивости) в водных растворах можно судить по величине их электродных потенциалов в сравнении с потенциалами окислителей, наиболее широко распространенных в естественных условиях (кислород, ионы водорода) и в промышленных условиях (кислоты, хлор и многие другие вещества). Электродный потенциал многих металлов отрицательнее потенциала водородного электрода.

При $pH \leq 0$ (сильнокислая среда) $e_{H^+/H_2, pH} > 0,0$ в. Следовательно, все металлы с более отрицательными потенциалами (вплоть до свинца) будут анодно растворяться в кислотах (если при этом не образуются нерастворимые соединения, препятствующие коррозии), а ионы водорода — восстанавливаться до свободного водорода. Коррозия в этом случае протекает с водородной деполаризацией (окислителем являются ионы водорода).

При $pH = 7$ и $p_{H_2} = 1$ атм $e_{H^+/H_2, pH} = -0,414$ в. Следовательно, в нейтральных растворах в отсутствие кислорода все металлы с более отрицательным электродным потенциалом будут восстанавливать водород из воды. И наконец, в щелочных средах $e_{H^+/H_2, pH} = -0,828$ в термодинамически неустойчивы щелочные и щелочноземельные металлы, а также цинк, алюминий и марганец.

Стандартный потенциал кислородного электрода в кислой среде ($pH = 0$) равен $+1,23$ в, в нейтральной ($pH = 7$) $+0,815$ в и в щелочной ($pH = 14$) $+0,401$ в. В присутствии кислорода термодинамически неустойчивы в водных растворах также и медь, серебро в кислой и нейтральной среде, ртуть в кислой среде. Лишь золото и платина не подвергаются коррозии в присутствии кислорода.

Коррозия с кислородной деполяризацией наиболее распространена.

Эффективными катодными деполяризаторами при коррозии многих металлов являются ионы Cu^{2+} и Fe^{3+} , азотная и азотистая кислоты, сернистая кислота, перекись водорода, хлор, нитросоединения и другие.

2. Механизм электрохимической коррозии. В основе первой электрохимической теории коррозии лежало представление об электрохимической неоднородности корродирующей поверхности металла. Металлы состоят из беспорядочно ориентированных кристаллитов (или зерен) с хорошо выраженной границей. Примеси при затвердевании металлов концентрируются на границах зерен. Еще более неоднородна поверхность технических металлов и их сплавов. В ней можно обнаружить различно ориентированные кристаллиты, шлаковые включения, межкристаллитное вещество. На поверхности могут оказаться окисные пленки. В случае гетерогенных сплавов (когда низка растворимость легирующих добавок и их соединений с металлом — основой) отдельные кристаллиты отличаются по химическому составу (рис. 70).

Равновесные потенциалы отдельных составляющих поверхности в коррозионно-агрессивной среде в связи с ее неоднородностью будут неодинаковыми. Неодинаковым будет и перенапряжение электродных реакций. Участки металла с более отрицательным значением потенциала выполняют роль анода, а с более положительным — роль катода. Электроны перетекают от анодных участков к катодным по металлу. Таким образом, корродирующую по-

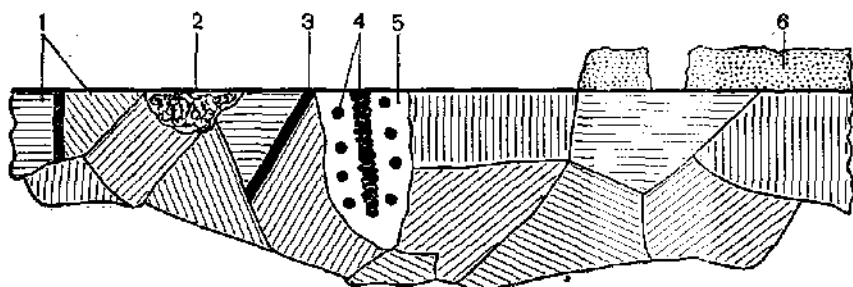


Рис. 70. Гетерогенная структура сплава:

1 — беспорядочно ориентированный кристаллит; 2 — шлаковое включение; 3 — межкристаллитное вещество (граница между зернами); 4 — выделившееся из твердого раствора интерметаллическое соединение; 5 — зона твердого раствора, обедненная легирующим компонентом; 6 — оксидная пленка с порой в ней

верхность можно представить как огромное количество короткозамкнутых гальванических микроэлементов. Микроэлектроды поляризуются, потенциалы катодных и анодных составляющих сближаются и корродирующий металл приобретает компромиссное значение потенциала, лежащее между равновесными потенциалами катодных и анодных соответствующих (рис. 71). Развитие этих представлений нашло в трудах Ю. Р. Эванса, Г. В. Акимова и Н. Д. Томашова.

Теория локальных коррозионных элементов является частным

случаем кинетической теории электрохимической коррозии, развиваемой в работах А. Н. Фрумкина, А. И. Шульгина, С. Вагнера, Д. Трауда и Я. М. Колотыркина. По современным представлениям, катодный и анодный процессы могут протекать на одних и тех же участках поверхности без пространственного разделения. Так, например, поверхность ртути и амальгам гомогенна и энергетически однородна. Поэтому вся поверхность равноценна для протекания как катодной, так и анодной реакций. На твердых металлах и сплавах всегда имеются участки, наиболее богатые избыточной энергией (активные центры). Активными центрами могут служить различные искажения в кристаллической решетке металла, ребра кристаллов, интерметаллические соединения, включения примесных металлов. На активных центрах перенапряжение электродных реакций ниже, чем на остальной поверхности, а скорость их протекания соответственно выше. При растворении в кислотах технических металлов часто оказывается, что перенапряжение водорода на примесях ниже, чем на основном металле, в результате чего чистые металлы оказываются более коррозионно стойкими, чем технические. При электрохимической коррозии, как и при работе гальванического элемента, катодная и анодная реакции сопряжены между собой и их скорости равны:

$$i_{\text{вн.}} = i_{\text{а.}} = |i_{\text{к.}}|$$

В подавляющем большинстве случаев коррозии сопротивление во внешней цепи и сопротивление электролита, разделяющего микрокатоды и микроаноды, можно принять равным нулю, так как катодные и анодные участки пространственно локализируются на очень близких расстояниях друг от друга, а в ряде случаев на одних и тех же участках. Таким образом, скорость коррозии, как и скорость электрохимических реакций, зависит главным образом

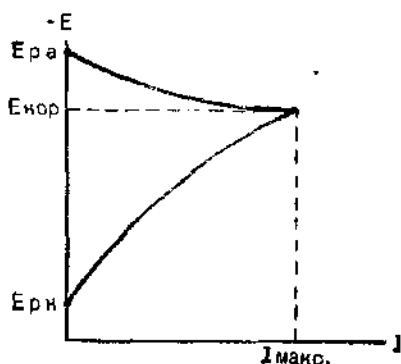


Рис. 71. Поляризационная диаграмма Эванса, показывающая зависимость потенциалов катодных и анодных составляющих при коррозии от силы коррозионного тока.

от перенапряжения концентрации и перенапряжения перехода катодной и анодной реакций.

В качестве примеров рассмотрим случаи коррозии железа с водородной и кислородной деполяризацией.

В первом случае электролитом является кислота. Допустим, что pH среды равен нулю. Равновесный потенциал железного электрода при $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \text{ г-ион} / 1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$ составляет $-0,44 \text{ в}$, водородного — $\pm 0,00 \text{ в}$ (при коррозии выделяется газообразный водород и его давление будет несколько больше 1 атм). Водород будет восстанавливаться преимущественно на участках поверхности железа, где перенапряжение его меньше. На железе сравнительно велико перенапряжение перехода и удаления атомарного водорода. Потенциал водородного электрода при этом будет смещаться в отрицательную сторону от равновесного.

Анодной реакцией является ионизация железа. Потенциал железного электрода сместится за счет перенапряжения ионизации железа в положительную сторону.

Потенциалы катодной и анодной реакций сблизятся и станут одинаковыми, так как сопротивление внешней и внутренней цепи между микровэлектродами, на которых протекает катодная и анодная реакция, практически равно нулю. Сила катодного и анодного тока окажется одинаковой. При этом будет достигнут максимальный коррозионный ток и потенциал коррозии ($E_{\text{корр.}}$), характеризующий катодную и анодную поляризацию (рис. 71).

Разность между потенциалом коррозии и равновесным потенциалом водородного электрода равна перенапряжению реакции восстановления водорода:

$$\eta_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 (\text{Fe})} = \varepsilon_{\text{корр.}} - p_{\text{H}^+ / \text{H}_2}$$

Перенапряжение анодной реакции:

$$\eta_{\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{Fe})} = \varepsilon_{\text{корр.}} - p_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}}$$

Обычно анодная поляризация железного электрода ниже, чем катодная поляризация водородного электрода на железе, и потенциал коррозии примерно равен $-0,25 \text{ в}$.

При доступе воздуха на железе восстанавливается содержащийся в растворе кислород, так как его равновесный потенциал при $\text{pH} = 7$ ($\varepsilon_{\text{OH}^- / \text{O}_2}^0 = 0,815 \text{ в}$) больше, чем $\varepsilon_{\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}}^0$.

Э.д.с. гальванической пары кислород — железо составляет около $1,2 \text{ в}$. Однако растворимость и коэффициент диффузии кислорода малы, и поэтому скорость восстановления кислорода зависит от скорости его диффузии к металлу. Для случая коррозии железа с кислородной деполяризацией диаграмма Эванса представлена на рисунке 72.

Скорость электрохимической коррозии выражают как плотность анодного тока (см. уравнение VII,5) в а/см^2 :

$$i_{\text{корр.}} = \frac{m \cdot 96500}{z \cdot t \cdot S}, \quad (31)$$

где S — площадь электрода в см^2 ; m — потеря в весе электрода в г.

Ее выражают так же, как потерю в весе металла за единицу времени с единицы поверхности или как толщину растворившегося металла (в мм/год).

Скорость коррозии металлов колеблется в зависимости от природы металла, коррозионной среды, концентрации деполяризатора и температуры от исчезающе малых величин до десятков и сотен $\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч}$ (растворение Zn , Al , Fe в горячих кислотах).

3. Пассивность. В некоторых коррозионных средах, несмотря на термодинамическую неустойчивость металла, коррозия не наблюдается. На это явление впервые обратил внимание М. В. Ломоносов в 1738 г. Он обнаружил, что в концентрированной азотной кислоте железо не растворяется.

Состояние повышенной коррозионной устойчивости металла или сплава, термодинамически неустойчивого в данной системе, вызванное преимущественным торможением анодного процесса растворения металла, называется пассивностью.

Переход некоторых металлов и сплавов в пассивное состояние чаще всего вызывается сильными окислителями и легче достигается при повышении рН. Но его можно вызвать в ряде случаев также, если сместить потенциал металла в положительную сторону анодной поляризацией.

Было установлено, что при пассивации металла его потенциал сильно обогащается. Если же проследить связь между скоростью растворения металла (анодным током) и потенциалом металла, то она характеризуется кривой, приведенной на рисунке 73.

При смещении потенциала металла от равновесного в положительную сторону логарифм плотности анодного тока, согласно уравнению Тафеля, увеличивается линейно изменению потенциала.

При достижении значения потенциала в точке А плотность

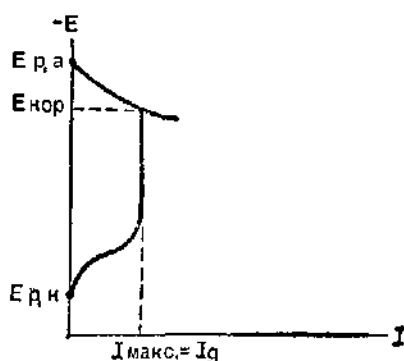


Рис. 72. Диаграмма Эванса для случая коррозии с кислородной деполяризацией

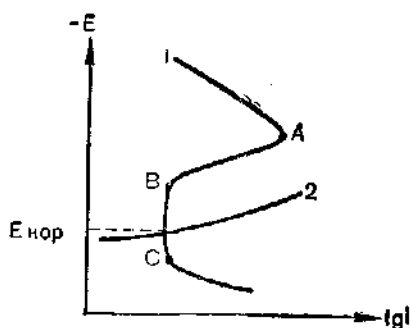
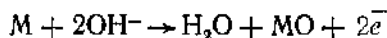
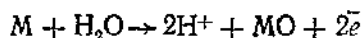


Рис. 73. Анодная поляризационная кривая, характеризующая переход металла в пассивное состояние (1). Катодная кривая (2)

анодного тока начинает быстро уменьшаться. Далее, при достижении значения потенциала в точке *B* анодный ток имеет очень малую величину, не изменяется до достижения потенциала в точке *C* и снова увеличивается при более положительных значениях потенциала. Зона потенциалов *B — C* называется областью пассивного состояния.

Переход металлов в пассивное состояние и механизм этого процесса до сих пор является предметом исследования многих коррозионистов и электрохимиков.

Причиной, вызывающей переход металла в пассивное состояние, является образование на его поверхности хемосорбированного слоя атомов кислорода. В отсутствие свободного кислорода в растворе при достаточно положительном потенциале, но еще недостаточном для выделения свободного кислорода из воды или из ионов OH^- кислород воды или гидроксид способен вступить во взаимодействие с атомами металла:



Хемосорбированные атомы кислорода могут покрывать лишь часть поверхности с повышенной свободной энергией (активные центры) или всю поверхность. Хемосорбционный слой способен переходить в фазовые оксиды.

Увеличение анодного тока за точкой *C* связано с окислением металлов при этих потенциалах до более высокой валентности с образованием растворимых кислородных соединений, например CrO_4^{2-} , FeO_4^{2-} .

Самопроизвольный переход металлов в пассивное состояние возможен в том случае, когда: 1) в растворе не содержатся анионы или молекулы, способные адсорбционно вытеснять адсорбированный кислород, молекулы воды или ионы OH^- ; 2) скорость катодной реакции по сравнению со скоростью анодной реакции велика (анод сильнее поляризуется, чем катод), в результате чего потенциал коррозии смещается в область *B — C* (рис. 73); 3) металл склонен к пассивации.

4. Методы защиты металлов от коррозии. Методы защиты металлов от коррозии разнообразны и определяются характером коррозии и условиями эксплуатации металлических изделий.

Существующие методы защиты можно разделить на несколько групп:

- 1) изоляция поверхности металла от коррозионной среды;
- 2) защита электрическим током;
- 3) повышение коррозионной стойкости сплавов легированием;
- 4) снижение агрессивности коррозионной среды;
- 5) увеличение перенапряжения электродных реакций;
- 6) пассивация;
- 7) комбинированные методы.

Поверхность металла изолируют от коррозионной среды путем покрытия их другими металлами, лаками, красками, эмалями, битумами, пластмассами, маслами. На некоторых металлах формируют окисные, фосфатные, сульфидные пленки, которые затем пропитывают маслами или другими гидрофобными наполнителями. Металлические покрытия делятся на катодные и анодные. К катодным относят покрытия, которые при коррозии являются катодом. Это металлы, у которых равновесный потенциал больше, чем у защищаемого металла. Так, например, медное покрытие на цинке является катодом, так как медь растворяется при более положительном потенциале, чем цинк. В гальванической паре медь — цинк медь является катодом. К анодным относятся покрытия, являющиеся в паре с защищаемым металлом анодом (цинковое покрытие на железе). При этом при повреждении цинкового покрытия потенциал коррозии железа окажется отрицательнее равновесного потенциала железа. Цинк будет растворяться, а на железе будет протекать катодная реакция. При этом железо не растворяется. Защита электрическим током делится на катодную и анодную защиту. В первом случае потенциал защищаемого металла смещают от потенциала коррозии до равновесного потенциала данного металла. При равновесном потенциале металла коррозионный ток равен нулю. Для этого изделия катодно поляризуют внешним током.

Внешний катодный ток, необходимый для полной защиты металла от коррозии, равен максимальному коррозионному току $I_{\text{мвкс}}$ (рис. 71). Катодная защита широко применяется в условиях морской и почвенной коррозии, а также при коррозии аппаратов и изделий в сильно агрессивных средах.

Анодная защита заключается в том, что, пропуская анодный ток, потенциал металла смещают в область потенциалов $B - C$ (рис. 73). Этим достигается переход металла в пассивное состояние, которое поддерживается небольшим по величине внешним анодным током.

В ряде случаев катодную поляризацию осуществляют не от внешнего источника тока, а присоединением к изделию анода, растворяющегося с достаточно большой скоростью. Общий потенциал гальванической макропары при этом становится меньше равновесного потенциала катода и катод не растворяется.

Наиболее удобным способом защиты является получение коррозионностойких сплавов легированием. Так, например, введение в медь 52,5% золота делает ее коррозионно стойкой при коррозии с кислородной деполяризацией. Введение в сплавы железа хрома повышает их склонность к пассивации (нержавеющие стали). Металлы легче пассивируются в кислых средах, когда в них вводят добавки других металлов с очень низким перенапряжением водорода (Pt, Pd). При коррозии таких сплавов возрастает скорость катодной реакции восстановления водорода и потенциал коррозии смещается в область пассивного состояния $B - C$ (рис. 73).

Снизить скорость коррозии в ряде случаев удастся уменьшением агрессивности коррозионной среды. Так, например, при защите металлов от атмосферной коррозии изделия помещают в герметически закрытые емкости, в которых осушают воздух силикагелем. В замкнутых системах электролиты и воду деаэрируют кипячением, барбатированием азота; исключают попадание в систему кислорода, связывают кислород сульфитами, гидразинном и т. д.

Так, например, для защиты от коррозии тепловых электростанций воду освобождают от примесей, кислорода и углекислого газа.

Коррозию удастся сильно замедлить введением в коррозионно-агрессивную среду небольших количеств веществ, повышающих перенапряжение электродных реакций. Такие вещества называют ингибиторами коррозии.

В качестве ингибиторов кислотной коррозии применяют азотсодержащие органические вещества, ацетиленовые соединения и др. Большинство из них прочно адсорбируются на металле и повышают перенапряжение катодной и анодной реакций. Ингибиторы вводятся в растворы кислот в концентрации 1—3 г/л при очистке поверхности металла от окислов, ржавчины и других минеральных отложений, образующихся, например, в трубах паровых котлов тепловых электростанций. С помощью ингибиторов защищают от коррозии оборудование нефтяных скважин при кислотных обработках нефтеносных пластов, которые проводятся для того, чтобы растворить породы пласта и увеличить приток нефти к скважине.

При коррозии с кислородной деполяризацией железа и его сплавов в воде применяют неорганические вещества — окислители (хроматы, нитриты), органические соединения (соли бензойной, адипиновой и других органических кислот), силикат и фосфат натрия и многие другие. Эти соединения сильно тормозят анодную реакцию и способствуют переходу металла в пассивное состояние.

При относительной влажности воздуха больше 60% на поверхности металлических изделий становится возможной конденсация воды, а следовательно, и коррозия (атмосферная коррозия). Для защиты от атмосферной коррозии черных металлов широко применяют ингибиторы атмосферной коррозии (смеси нитрита натрия с уротропином, нитрит дициклогексиламмония, карбонат моноэтаноламина и т. д.), которые вводятся в упаковочные материалы.

Многие ингибиторы коррозии, применяемые в промышленности, разработаны в Московском педагогическом институте им. В. И. Ленина профессором С. А. Балезиным с сотрудниками.

Для более надежной защиты металлов от коррозии применяют и комбинированные методы защиты. Так, например, подземные трубопроводы изолируют битумами и, кроме того, для защиты их в местах нарушения механических покрытий применяют катодную защиту. В состав смазок и лаков вводят ингибиторы коррозии, повышающие защитные свойства, защиту ингибиторами в кислых средах иногда сочетают с катодной защитой. При этом резко уменьшается защитный катодный ток.

Глава IX

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 1. Удельная поверхность и поверхностная энергия

Свойства вещества в тонком поверхностном слое жидкого или твердого тела отличаются от свойств внутри объема. Молекулы на его поверхности подвергаются одностороннему воздействию глубже расположенных молекул, что приводит к возникновению поверхностной энергии вещества, величина которой пропорциональна величине поверхности. Поверхность 1 кг вещества называют удельной поверхностью.

Если твердое вещество находится в компактной форме с относительно малой удельной поверхностью, то наличием поверхностной энергии можно пренебречь.

Если удельная поверхность куска металлического железа массой 1 кг составляет около $0,015 \text{ м}^2$, то для железного катализатора, применяемого при синтезе аммиака, она равна $10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$ и более. В этих двух случаях роль и значение поверхностных свойств вещества совершенно различны. В случае жидкости поверхностная энергия играет роль и при малой удельной поверхности. Удельная поверхность зависит от степени дробления или дисперсности вещества. Степень дисперсности можно определить как число частиц вещества, приходящихся на 1 кг вещества. Однако различия в величине частиц делают эту характеристику менее определенной, чем удельная поверхность, которая может быть точно определена экспериментально.

§ 2. Поверхностные явления на границе газ—жидкость и жидкость — жидкость.

Поверхностное натяжение

Молекула, находящаяся в жидкости на расстоянии нескольких молекулярных диаметров от поверхности, со всех сторон испытывает одинаковое воздействие от окружающих ее молекул. Силы межмолекулярного взаимодействия в жидкости быстро убывают с расстоянием, так что заметное взаимодействие происходит только с молекулами, находящимися на расстоянии одного-двух молекулярных диаметров. При одностороннем действии глубже расположенных молекул на молекулу, находящуюся на поверхности, результирующая сила направлена внутрь жидкости. Отсюда следует, что, для того чтобы переместить молекулу из объема на поверхность, необходимо затратить работу. Увеличение поверхности жидкости на 1 м^2 требует затраты энергии, равной работе σ_1 , необходимой для перемещения одной молекулы из объема на по-

верхность, умноженной на число молекул N , размещающихся на 1 м^2 поверхности:

$$\sigma = N\sigma_1 \text{ Дж/м}^2 \quad (1)$$

Если указанная работа проводится в равновесных изотермических условиях, то величина σ , входящая в это уравнение, называется свободной поверхностной энергией или, что менее точно, поверхностной энергией. Как указывалось в главе II, все естественные или самопроизвольные процессы происходят с уменьшением свободной энергии, поэтому жидкость, не испытывающая действия внешних сил, в том числе силы тяжести, стремится принять форму, соответствующую минимальной поверхности, а вместе с тем — минимальной поверхностной энергии. Такой формой является шар. По этой причине небольшие капли жидкости, а также газовые пузырьки внутри жидкости принимают шарообразную форму. Стремление жидкости принять шарообразную форму показывает, что ее поверхность действует подобно упругой оболочке, отличаясь, однако, от последней, в частности, тем, что сопротивление поверхности жидкости деформации не зависит от величины последней. Поверхность жидкости находится как бы в состоянии натяжения. Отсюда возник термин «поверхностное натяжение», которое равно силе, действующей в плоскости, касательной к поверхности в данной точке, перпендикулярно к какому-либо отрезку, проходящему через эту точку, в той же плоскости, в расчете на 1 м . Так как свободная поверхностная энергия выражается в Дж/м^2 , а поверхностное натяжение в н/м , то численно эти две величины равны и обозначаются одной и той же буквой σ .

Для воды при 20°C поверхностное натяжение равно $72,6 \text{ мДж/м}^2$, или $72,6 \text{ мН/м}$. Поверхностное натяжение зависит от состава атмосферы, на границе с которой измеряется поверхностное натяжение. Ниже в таблице 41 приведены величины поверхностного натяжения для некоторых веществ.

При повышении температуры поверхностное натяжение уменьшается, а при критической температуре оно равно нулю, что обусловлено исчезновением различий между жидкостью и паром в этой точке.

Поверхностное натяжение существует также на поверхности раздела жидкостей и вообще двух несмешивающихся или частично смешивающихся фаз. В общем случае говорят о межфазовом поверхностном натяжении, или межфазовой поверхностной свободной энергии, которая равна работе, затрачиваемой при увеличении этой поверхности на 1 м^2 .

Для измерения поверхностного натяжения существует большое число экспериментальных методов. Простой, хотя и не вполне точный, метод состоит в измерении высоты поднятия жидкости в капиллярной трубке, вертикально погруженной в жидкость (рис. 74,а). Если жидкость смачивает стенки трубки, то она поднимается в

Поверхностное натяжение в мН/м при указанных в таблице температуре и газовой атмосфере (П — пар вещества, для которого дано σ)

Вещество	Газовая атмосфера	t в $^{\circ}\text{C}$	σ в мН/м	Вещество	Газовая атмосфера	t в $^{\circ}\text{C}$	σ в мН/м
Бром	Воздух	13	44,1	Ацетон	Воздух	20	23,7
Сера	Воздух	141	58,3	Метанол	Воздух	15	22,99
Натрий	Вакуум	100	222	Этанол	Азот	20	22,03
Калий	CO_2	64	411,5	<i>n</i> -Бутанол	П	17,5	24,42
Медь	H_2	1140	1120	Уксусная кислота	П	20	23,5
Цинк	Вакуум	427	772,2	Пропионовая кислота	П	15	27,21
Ртуть	Вакуум	20	471,6	Масляная кислота	П	15	27,32
Вода	Воздух+П	0	75,63	Октан	Воздух	20	31,11
Вода	Воздух+П	20	72,58	Бензол	Воздух	20	28,88
Вода	Воздух+П	40	69,42	Толуол	Воздух	20	27,4
Вода	Воздух+П	60	66,04	Нафталин	Воздух	80	32,06
Вода	Воздух+П	80	62,50	Фенол	П	55	36,5
Вода	Воздух+П	100	58,80	Анилин	П	19,5	43,4

капилляре на высоту h , из величины которой можно найти поверхностное натяжение σ . Если бы по стенке капилляра поднималась лишь тонкая пленка жидкости, то образование поверхности пленки — воздух сопровождалось бы повышением свободной энергии системы, равным произведению величины поверхности пленки на

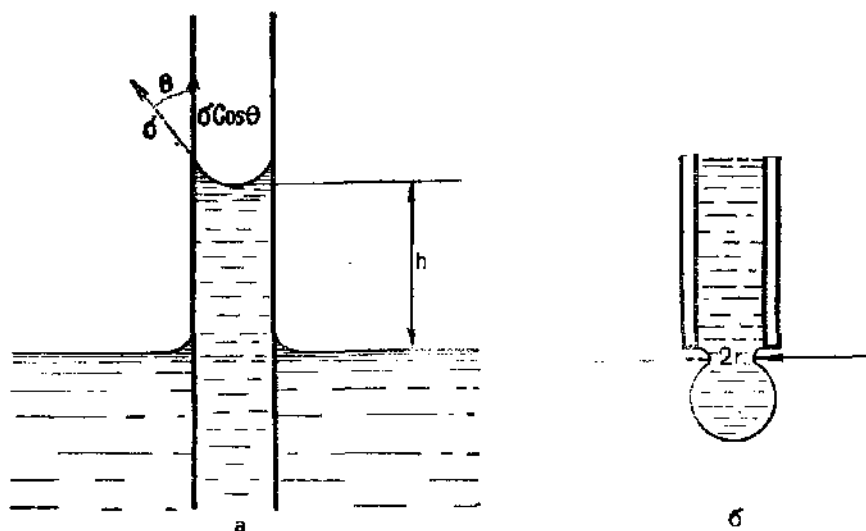


Рис. 74. Определение величины поверхностного натяжения:

a — по высоте поднятия жидкости в капилляре; b — по массе капель

поверхностное натяжение. За счет этого повышения свободной энергии происходит поднятие жидкости в капилляре, которое устраняет увеличение свободной поверхности жидкости. Вес столба жидкости в капилляре равен $\pi r^2 h \rho g$, где ρ — плотность жидкости, а g — ускорение силы тяжести. Этот столб жидкости удерживается за счет вертикальной составляющей поверхностного натяжения $\sigma \cos \theta$ (рис. 74), действующей по окружности верхнего края жидкости, длина которой равна $2\pi r$. Равенство сил тяжести и поверхностного натяжения выражается уравнением:

$$\pi r^2 h \rho g = 2 \pi r \sigma \cos \theta, \quad (2)$$

из которого находим:

$$\sigma = \frac{g r h \rho}{2 \cos \theta} \quad (3)$$

Угол θ , образуемый жидкостью у верхнего края столба в капилляре со стенкой последнего, называется **к р а с в ы м у г л о м**. При хорошем смачивании он близок к нулю, а $\cos \theta$ практически равен 1. Для этих условий:

$$\sigma = \frac{1}{2} g r h \rho \quad (4)$$

Неточность этого метода вызвана трудностями измерения краевого угла θ и необходимостью пользоваться уравнением (4) вместо более точного уравнения (3). Способ измерения краевого угла показан на рисунке 75.

Другой метод (рис. 74, б) основан на определении массы капли, отрывающейся от нижнего конца капилляра, наполненного исследуемой жидкостью. Вес капли в момент отрыва равен силе поверхностного натяжения, действующей перпендикулярно к плоскости круговой линии отрыва, проходящей по шейке отрыва. Обычно принимают радиус шейки свисающей капли равным радиусу капилляра. Тогда поверхностное натяжение можно вычислить из соотношения:

$$m g = 2 \pi r \sigma \text{ и } \sigma = \frac{m g}{2 \pi r}, \quad (5)$$

где m — масса капли.

§ 3. Адсорбция на поверхности раствор—газ

А д с о р б ц и е й называется увеличение концентрации вещества на границе двух фаз по сравнению с концентрацией этого вещества в объеме. Особенно большое значение имеет адсорбция из газовой фазы или из раствора на поверхности твердых веществ.

Адсорбция из растворов на поверхности раздела с газовой фазой сопровождается изменением поверхностного натяжения, так что поверхностное натяжение растворов отличается от поверхностного натяжения растворителя. Американский физик Дж. У. Гиббс в 1878 г. вывел термодинамическую формулу (см. ниже, форму-

ла 6), согласно которой при поверхностном натяжении раствора, меньшем, чем у растворителя, концентрация растворенного вещества у поверхности должна быть выше, чем в объеме. Обратно, если поверхностное натяжение раствора выше, чем у растворителя, то концентрация растворенного вещества в поверхностном слое раствора меньше, чем в объеме. Так как свободная поверхностная энергия стремится к минимуму, то в поверхностном слое концентрируется тот компонент, поверхностное натяжение которого меньше.

Действительно, в водных растворах растворимые в воде органические вещества, поверхностное натяжение которых меньше, чем у воды (табл. 41), концентрируются в поверхностном слое, т. е. имеет место *п о л о ж и т е л ь н а я а д с о р б ц и я*. О наличии ее можно судить по понижению поверхностного натяжения раствора. Кроме таких органических веществ, как спирты и жирные кислоты, поверхностное натяжение воды понижают растворенные в ней мыла, т.е. щелочные соли жирных кислот, а также синтетические моющие средства. Для создания высокой концентрации в поверхностном слое требуется очень небольшое их количество. Так, 0,005 М раствор натрия додецилсульфата, входящего в состав некоторых синтетических моющих средств, имеет поверхностное натяжение 45 мН/м вместо 72,6 мН/м для чистой воды. Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворов, называют поверхностно-активными (ПАВ).

В растворах веществ с поверхностным натяжением, большим, чем у растворителя, в поверхностном слое концентрация растворенного вещества меньше, чем в объеме, а поверхностное натяжение раствора выше, чем у чистого растворителя. Так, добавка анилина к спирту повышает поверхностное натяжение последнего, а концентрация анилина в поверхностном слое меньше, чем в объеме, — *о т р и ц а т е л ь н а я а д с о р б ц и я*. Повышение поверхностного натяжения в результате отрицательной адсорбции, однако, невелико. Поэтому она играет меньшую роль в поверхностных явлениях, чем положительная адсорбция.

Дж. У. Гиббс установил количественное соотношение между концентрацией растворенного вещества, адсорбцией и поверхностным натяжением. Обозначая адсорбцию, т. е. избыток вещества, приходящийся на 1 м² поверхности в сравнении с концентрацией в объеме, через γ , концентрацию растворенного вещества в объеме через C и газовую постоянную через R , можно записать уравнение Гиббса в следующем виде:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (6)$$

Для разбавленных растворов, в которых поверхностная концентрация значительно выше, чем объемная, γ практически равно количеству адсорбированного вещества. Из уравнения следует, что адсорбция положительна, если $d\sigma/dC < 0$, т. е. если поверхност-

ное натяжение убывает с повышением концентрации. Если же $d\sigma/dc > 0$, то имеет место отрицательная адсорбция. С помощью уравнения Гиббса из экспериментальных данных по зависимости поверхностного натяжения от концентрации можно вычислить адсорбцию.

Результаты таких вычислений подтверждаются независимыми методами. Так, Дж. У. Мак-Бэн разработал для этой цели остроумный способ срезания тонкого поверхностного слоя раствора бритвенным лезвием, быстро движущимся чуть ниже поверхности раствора, налитого в ванночку. Срезанный слой раствора толщиной 0,05—0,1 мм анализировался на содержание растворенного вещества. Сравнение результатов анализа с концентрацией в объеме раствора показало соответствие данных такого исследования с данными по вычислению адсорбции по уравнению Гиббса (6). Метод Дж. У. Мак-Бэна имеет значение лишь как независимый способ определения приближенных величин концентраций в адсорбционном слое. Однако он не пригоден для точных измерений адсорбции, так как толщина срезаемого слоя жидкости во много раз (до 10^6) превышает толщину приповерхностного адсорбционного слоя, имеющего молекулярные размеры.

Кривая зависимости адсорбции в поверхностном слое жидкости от концентрации в растворе (см. ниже рис. 81) показывает, что при больших концентрациях адсорбция стремится к предельному значению Γ_∞ . И. Лэнгмюр сделал отсюда вывод о том, что поверхностный слой, в котором происходит адсорбция, имеет толщину, равную размеру адсорбированной молекулы. Предельное значение адсорбции соответствует наиболее плотной упаковке молекул в адсорбционном слое. Для полярных органических веществ, молекулы которых имеют удлинненную форму, с функциональной группой, расположенной на одном из концов молекулы, наиболее плотная упаковка соответствует расположению молекул перпендикулярно поверхности. При этом функциональные группы, характеризующиеся сродством к воде, как например гидроксильные группы в жирных спиртах, погружены в растворитель, противоположные же концы молекул направлены в сторону газовой фазы (рис. 75). Подобная ориентация молекул в поверхностном слое имеет место также для жирных кислот, аминов и др.

§ 4. Растекание одной жидкости на поверхности другой

При смешивании двух жидкостей, нерастворимых или частично растворимых друг в друге, жидкость, взятая в небольшом количестве, может равномерно распределяться по поверхности другой или же образовывать капли, не растекающиеся по поверхности. Это свойство жидкости растекаться или не растекаться по поверхности другой имеет значение для понимания явлений, происходящих при загрязнении воды в естественных водоемах промышленными

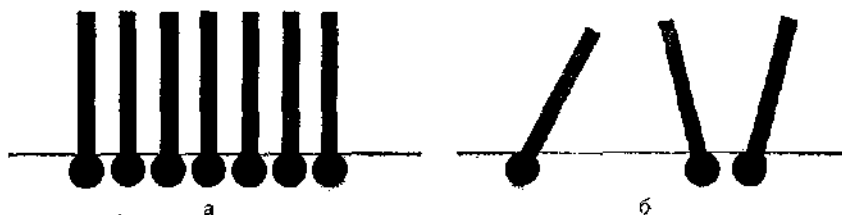


Рис. 75. Адсорбция полярных молекул на границе воздух — раствор:
а — плотная упаковка с образованием мономолекулярного слоя при предельной величине адсорбции; б — расположение молекул при неограниченной упаковке

стоками, а вместе с тем для разработки мер, предотвращающих такое загрязнение.

Если каплю органической жидкости (рис. 76) поместить на поверхность воды, то поведение этой капли будет зависеть от соотношения между величинами трех межфазовых натяжений, указанных на рисунке 76, где σ_{12} — поверхностное натяжение на границе раздела вода — воздух, σ_{13} — на границе органическая жидкость — воздух, а σ_{23} — на границе вода — органическая жидкость. На этом же рисунке θ_{13} и θ_{23} — краевые углы, образуемые каплей с воздухом и водой соответственно.

Форма капли определяется равновесием, которое будет иметь место при равенстве суммы горизонтальных составляющих σ_{13} и σ_{23} поверхностному натяжению σ_{12} :

$$\sigma_{12} = \sigma_{13} \cos \theta_{13} + \sigma_{23} \cos \theta_{23} \quad (7)$$

Это условие будет сохраняться без изменения, если органическая жидкость характеризуется достаточно большими значениями σ_{13} и σ_{23} и практически нерастворима в воде. Распространение жидкости по поверхности воды здесь будет отсутствовать. Это справедливо, например, для таких высокомолекулярных углеводородов, как *n*-гексадекан.

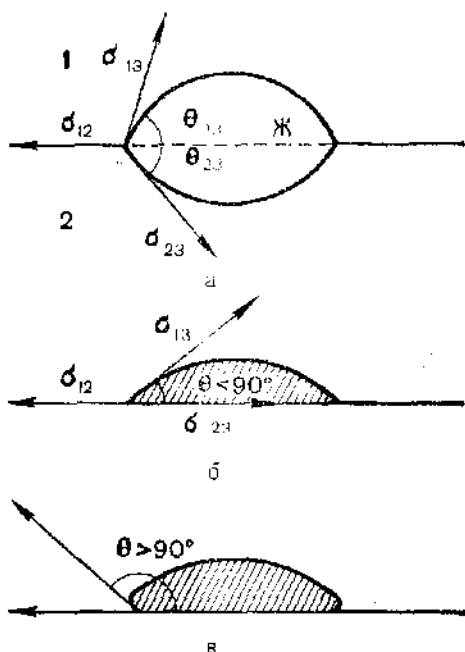


Рис. 76. Взаимодействие капли жидкости с поверхностью:

другой жидкости (а) и твердого тела (б, в);
б — смачивание; в — отсутствие смачивания

Положение меняется, однако, для жидкостей с малым поверхностным натяжением. Здесь, чтобы удовлетворить равенству (7), краевые углы Θ_{13} и Θ_{23} должны уменьшиться, а $\cos \Theta_{13}$ и $\cos \Theta_{23}$ соответственно увеличиться, капля нанесенной жидкости при этом расплывается, становясь тоньше:

$$\sigma_{12} = \sigma_{13} \cos \Theta'_{13} + \sigma_{23} \cos \Theta'_{23}, \quad (8)$$

где $\Theta'_{13} < \Theta_{13}$ и $\Theta'_{23} < \Theta_{23}$. Если $\sigma_{12} > \sigma_{13} + \sigma_{23}$, то ни при каких краевых углах равенство (8) не удовлетворяется и капля расплывается по поверхности воды, образуя слой с толщиной, зависящей от величины поверхности и количества взятой жидкости. Углы Θ_{13} и Θ_{23} становятся равными нулю, а σ_{13} и σ_{23} действуют независимо друг от друга. Условие $\sigma_{12} \geq \sigma_{13} + \sigma_{23}$ можно записать в следующем виде:

$$S = \sigma_{12} - (\sigma_{13} + \sigma_{23}) \geq 0 \quad (9)$$

Величина S называется коэффициентом растекания; жидкость растекается по поверхности воды, если $S \geq 0$. Если же $S \leq 0$, то жидкость образует капли на поверхности последней.

§ 5. Взаимодействие жидкости с поверхностью твердого тела

При нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела взаимодействие этих веществ проявляется прежде всего в виде смачивания. О смачивании судят по величине краевого угла, образуемого плоскостью, касательной к поверхности жидкости (в точке границы между жидкостью и твердым телом), и плоскостью твердого тела (рис. 76 б и в). При полном смачивании этот угол равен нулю. При краевом угле менее 90° говорят о частичном смачивании. Жидкость не смачивает твердого тела, если краевой угол больше 90° . Смачивание, характеризуемое величиной краевого угла, зависит от соотношения сил взаимодействия между атомами на поверхности твердого тела и молекулами жидкости, с одной стороны, и между молекулами самой жидкости — с другой.

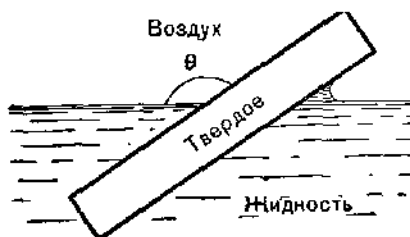


Рис. 77. Метод наклонной плоскости определения краевого угла. Поверхность, достигающая горизонтальности поверхности соприкасающейся жидкости и отсчитывают Θ .

Если последнее взаимодействие сильнее, то смачивание отсутствует. Смачивание происходит, если силы взаимодействия между поверхностью твердого тела и молекулами жидкости превосходят силы, действующие между молекулами жидкости. На смачивание в сильной мере влияет чистота поверхности. Ничтожного количества жира, нанесенного на поверхность стекла, достаточно, чтобы поверхность послед-

него перестала смачиваться водой. Очистоте химической посуды в аналитических лабораториях судят по отсутствию на ее поверхности несмачиваемых участков. В то же время как бы ни была хорошо очищена поверхность стекла, капля ртути не растекается по ней, сохраняя форму, тем более близкую к шарообразной, чем меньше капля. Краевые углы между ртутью и стеклом 140° и между ртутью и сталью 154° принадлежат к наибольшим, наблюдавшимся на опыте.

Смачиваемость твердого тела жидкостью можно характеризовать коэффициентом смачивания, аналогичным коэффициенту растекания одной жидкости по поверхности другой. На рисунке 76 изображена капля на поверхности твердого тела. При равновесии силы поверхностного натяжения должны удовлетворять равенству:

$$\sigma_{12} = \sigma_{23} + \sigma_{13} \cos \Theta, \quad (10)$$

а коэффициент смачивания равен: $S = \sigma_{12} - (\sigma_{13} + \sigma_{23})$. Полное смачивание имеет место при $S \geq 0$.

Вычислим величину адгезии жидкости к твердому телу. Для того чтобы образовать 1 м^2 поверхности раздела между твердым телом и жидкостью, сперва необходимо создать по 1 м^2 свободной поверхности твердого тела и жидкости, на что следует затратить работу $\sigma_{12} + \sigma_{13}$. Приводя теперь эти две поверхности в соприкосновение, мы уменьшим затраченную работу на величину поверхностной энергии вновь образовавшейся поверхности твердое тело — жидкость, равной поверхностной энергии σ_{23} . Разность

$$A_{23} = (\sigma_{12} + \sigma_{13}) - \sigma_{23} \quad (11)$$

представляет работу адгезии между жидкостью и твердым телом. Из уравнений (10) и (11) находим:

$$A_{23} = \sigma_{13} (1 + \cos \Theta) \quad (12)$$

Уравнение (12) позволяет определить величину адгезии жидкости к твердому телу из поверхностного натяжения жидкости и краевого угла.

§ 6. Флотация минералов и руд

В горнодобывающей промышленности большое распространение получили флотационные методы разделения составных частей руды, содержащих ценные минералы, от пустой породы. Эти методы основаны на создании различий в величинах краевых углов, образуемых с водной средой частицами рудного минерала и пустой породы. Руда измельчается до возможно малой величины частиц, для чего служат дробилки и мельницы различных конструкций, а в измельченном виде поступает в баки с водой, к которой добавлены вещества, носящие название *коллекторов*. Молекулы коллектора адсорбируются на поверхности частиц минерала,

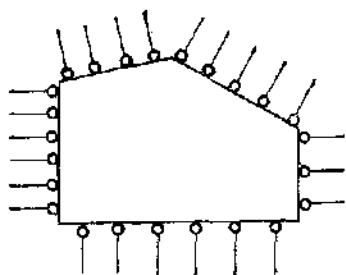
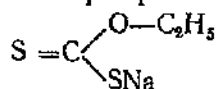


Рис. 78. Гидрофобизация поверхности частицы минерала в результате адсорбции коллектора

извлекаемого из руды, делая ее более гидрофобной (рис. 78). Коллектор подбирается таким образом, чтобы его адсорбция происходила преимущественно на частицах извлекаемого минерала. Гидрофобизация поверхности частиц минерала ведет к увеличению краевого угла между минералом и водой на границе трех фаз: минерал — вода — воздух. Воздух непрерывно подается через трубы в днище бака. В результате увеличения краевого угла на гидрофобизированной поверхности создаются ус-

ловия для прилипания пузырьков воздуха к частицам минералов, которые вместе с пузырьками поднимаются на поверхность жидкости. Для создания устойчивых пузырьков воздуха к флотационной жидкости добавляют пенообразователи, как например высокомолекулярные жирные спирты и скипидарные масла.

При флотации медных руд, в которых медь находится в виде сульфидов, в качестве коллектора применяют этилксантонат натрия



В результате флотации минерал концентрируется на поверхности жидкости в пенном слое, который собирается в приемниках. Пустая же порода собирается на дне бака. Флотация применяется также для обогащения силвинита — важнейшей калийной руды, что оказывается экономичнее химических методов обогащения.

§ 7. Водостойкие ткани

На изменении краевого угла основано также производство тканей с повышенной водостойкостью. Для этого нити, из которых ткется материал, покрываются слоем вещества, характеризующегося большим краевым углом, как например восками, жирными веществами, твердыми мылами металлов с высокими степенями окисления. Все эти вещества адсорбируются на поверхности волокон своими функциональными группами, ориентируясь углеводородными концами наружу. Таким образом, внешняя поверхность волокон напоминает по своим свойствам углеводороды, для которых характерна большая величина краевого угла. В последнее время, по предложению академика К. А. Андрианова, для изготовления тканей с повышенной водостойкостью применяют кремнийорганические соединения. Покрытие волокон веществами с большим краевым углом практически не снижает ее воздухопроницаемости, в то время как вода проникает через такую ткань только под некоторым давлением.

§ 8. Адсорбция газов на твердых телах

Твердые вещества, с которыми мы имеем дело в лаборатории, на производстве или в быту, практически всегда покрыты с поверхности тонким слоем адсорбированных газов, паров воды или других жидкостей. При проведении количественных анализов тигли и бюксы, подлежащие взвешиванию, предварительно прокалываются, например, в муфельной печи или высушиваются в сушильном шкафу для удаления с их поверхности адсорбированных газов и паров. Если высушенный и охлажденный в эксикаторе над хлоридом кальция или другим осушителем бюкс взвесить, а затем оставить на столе и вновь взвесить через некоторое время, то масса бюкса увеличится. Это происходит в результате адсорбции паров и газов из окружающего воздуха на стенках бюкса. Адсорбируемое вещество называют **а д с о р б а т о м**, а твердое тело, на котором оно адсорбируется, — **адсорбентом**.

От адсорбции следует отличать абсорбцию, когда поглощение газа или пара происходит также в объеме твердого вещества. Последнее называют тогда **а б с о р б е н т о м**, а газ или пар **а б с о р б а т о м**. Термины «сорбция», «сорбент» и «сорбат» охватывают оба типа явления. Адсорбция тем больше, чем больше поверхность твердого тела. Порошкообразный, активированный древесный или торфяной уголь адсорбирует значительные количества газов, на чем основано его применение в противогазах. На рисунке 79 представлена установка для измерения адсорбции газов на поверхности твердых веществ. Адсорбент помещается в чашечку 1, подвешенную на кварцевой спирали 2, которая при увеличении массы чашечки растягивается. Величину растяжения, а вместе с тем и увеличение массы, обусловленные адсорбцией газа, определяют, фиксируя положение спирали через горизонтальный микроскоп 3, в окуляре которого находится стекло с нанесенными на нем делениями (окуляр-микрометр). Перед опытом по определению адсорбции прибор откачивают с помощью ротационного масляного 4 и ртутного диффузионного 5 насоса до давления ~ 1 н/м², чтобы удалить с поверхности адсорбента имеющиеся на ней адсорбированные вещества. Адсорбция измеряется при постоянной температуре, поддерживаемой с помощью термостата. Адсорбируемый газ вводится из стеклянного баллона 6 через кран 7, позволяющий точно регулировать количество выпускаемого газа. Давление, создаваемое газом в приборе, измеряют манометром 8.

Результаты измерения адсорбции представляют на графике в виде зависимости адсорбированного количества газа от давления последнего. Величина адсорбции увеличивается с повышением давления газа или паров, однако форма изотерм адсорбции может быть весьма различной. На рисунке 80 приведены пять характерных изотерм адсорбции. По оси абсцисс отложено относительное давление в долях от давления насыщенного при температуре измерения пара.

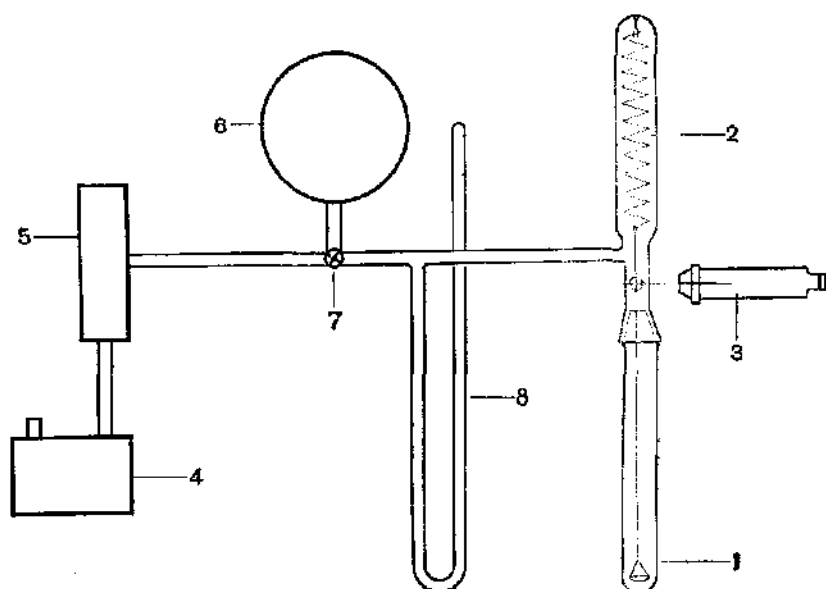


Рис. 79. Установка для определения адсорбции газа на поверхности твердого тела:

1 — чашечка для адсорбента в вакуумной трубке; 2 — кварцевая спираль; 3 — горизонтальный микроскоп; 4 — масляный вакуумный насос; 5 — диффузионный вакуумный насос; 6 — баллон для газа; 7 — кран; 8 — манометр.

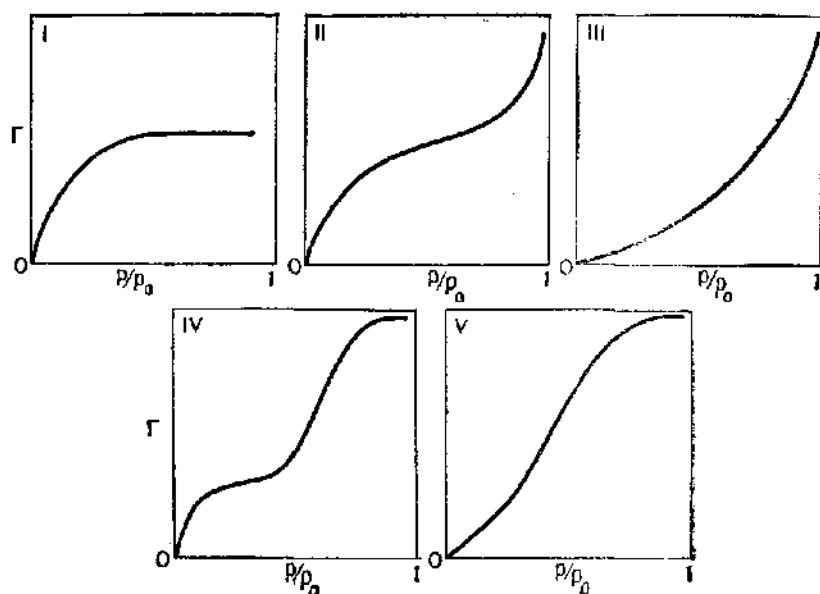


Рис. 80. Адсорбционные изотермы различных типов

В этих координатах отличия между различными типами адсорбции проявляются более отчетливо. Тип адсорбции I характеризуется достижением предельного значения адсорбции при давлении, меньшем давления насыщенного пара. Это так называемая лэнгмюровская адсорбция, предельное значение которой соответствует покрытию поверхности твердого вещества слоем толщиной в одну молекулу, или мономолекулярным слоем. Тип адсорбции II, более обычный и тип III, встречающийся реже, соответствует многослойной, или полимолекулярной, адсорбции, происходящей на адсорбентах, не имеющих узких пор или капилляров, поэтому капиллярная конденсация здесь отсутствует. Тип изотермы II наблюдается для адсорбатов, молекулы которых взаимодействуют с поверхностью адсорбента сильнее, чем между собой. Если же преобладает взаимодействие между молекулами адсорбата, то адсорбция происходит по типу III. В типах адсорбции II и III предельное значение адсорбции не наблюдается, а при давлении насыщенного пара происходит конденсация последнего в жидкость. Типы изотерм IV и V также соответствуют полимолекулярной адсорбции. Они наблюдаются на адсорбентах с капиллярно-пористой структурой. Характерное для этих изотерм предельное значение адсорбции достигается при заполнении пор адсорбентом. В условиях смачивания адсорбентом стенок пор жидкость, сконденсировавшаяся в порах, имеет вогнутый мениск, давление пара над которым ниже, чем над плоской поверхностью. Поэтому на капиллярно-пористых адсорбентах конденсация пара в жидкость происходит при давлении пара ниже насыщенного. Адсорбция этого рода носит название капиллярной конденсации. При температурах выше критической адсорбция происходит только по типу I.

При одних и тех же условиях адсорбция сильно зависит от критической температуры газа. Чем выше критическая температура, тем больше адсорбция. Это можно видеть из данных, приведенных в таблице 42 для водорода, азота, оксида углерода (II), оксида углерода (IV), оксида азота (I) и аммиака при 25°С и давлении $1,013 \cdot 10^5$ н/м².

Таблица 42

Адсорбция газов на угле при 25°С, $1,013 \cdot 10^5$ н/м²

Газ	Адсорбция $\frac{м^3}{м^2} \cdot 10^{-4}$ при н. у.	Критическая температура в °С	Температура кипения в °С
H ₂	1,8	—239	—259
N ₂	10,9	—146	—210
CO	14,1	—141	—191,1
CO ₂	60,1	31	— 78,2
N ₂ O	67,0	38,8	— 89,8
NH ₃	136	130	— 33,5

§ 9. Физическая адсорбция и хемосорбция

Адсорбция протекает с выделением теплоты (экзотермический процесс), поэтому количество адсорбированного газа, соответствующее равновесию между газообразной фазой и адсорбционным слоем, уменьшается с повышением температуры (рис. 81). Такое равновесие быстро достигается при физической адсорбции, которая происходит за счет молекулярных или ван-дер-ваальсовых сил. Силы этого рода обусловлены взаимодействием постоянных дипольных моментов, наведенных диполей в поляризующихся молекулах и дисперсионными силами, также электрическими по своему происхождению. Теплота физической адсорбции лежит обычно в пределах $10\text{--}20 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Наряду с физической, быстрой и обратимой адсорбцией часто наблюдают медленную, или хемосорбцию. Теплота хемосорбции выше, а именно $40\text{--}200 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Из измерений скорости хемосорбции при различных температурах по уравнению Аррениуса (см. гл. X) можно вычислить энергию активации хемосорбции, которая лежит в пределах $20\text{--}150 \text{ кдж}$. Величины теплот хемосорбции и энергий активации аналогичны по своей величине теплотам химических реакций и их энергиям активаций. Отсюда следует, что силы взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом имеют ту же природу, что и силы между атомами в химических соединениях. При хемосорбции молекулы адсорбата и атомы адсорбента образуют химическую связь за счет обмена электронами, которые передаются от адсорбата адсорбенту или обратно с образованием ионной связи, или же становятся общими для обоих, так что электронная плотность распределяется по общей молекулярной орбитали (ковалентная связь). При температуре выше критической точки адсорбата или при давлениях значительно ниже насыщенного состояния хемосорбция преобладает над физической адсорбцией, так как в указанных условиях последняя обычно очень мала. С повышением температуры скорость хемосорбции значительно по-

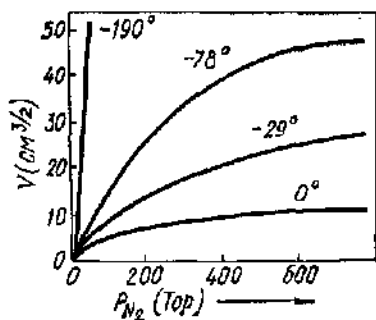


Рис. 81. Зависимость адсорбции от температуры

вышается в соответствии с уравнением Аррениуса. Хемосорбция всегда ограничена мономолекулярным слоем, так как при увеличении расстояния между атомами сверх $0,2\text{--}0,3 \text{ нм}$, что соответствует размерам самих атомов, химические силы быстро падают. Поэтому в условиях равновесия количество хемосорбированного вещества зависит от давления так же, как и в случае мономолекулярной физической адсорбции, т. е. по типу I.

§ 10. Изотерма адсорбции И. Лэнгмюра

Кривая адсорбции I, представленная на рисунке 80, может быть обоснована теоретически. И. Лэнгмюр вывел уравнение, описывающее кривую этого типа. Пусть адсорбция происходит на однородной поверхности и ограничивается мономолекулярным слоем. Каждому давлению в газовой фазе отвечает определенная доля занятой поверхности, что является результатом установления динамического равновесия, при котором скорость адсорбции молекул в результате соударений с поверхностью равна скорости, с которой адсорбированные молекулы испаряются (десорбируются) с поверхности в газовую фазу.

Долю поверхности, занятую молекулами, обозначим α , тогда доля свободной поверхности будет $(1 - \alpha)$. Согласно кинетической теории газов число соударений молекул с поверхностью пропорционально свободной поверхности и давлению газа. Скорость адсорбции будет меньше числа соударений, так как часть молекул, ударившихся о поверхность, будет отражаться обратно в газовую фазу.

В соответствии с этими предположениями скорость адсорбции будет равна:

$$v_{\text{адс.}} = S\delta Z_0 p (1 - \alpha), \quad (13)$$

где S — величина поверхности; δ — доля молекул, остающаяся после соударения в адсорбированном состоянии (коэффициент «прилипания»); Z_0 — число соударений при давлении, равном 1 н/м^2 ; p — давление.

Для скорости десорбции адсорбированных молекул справедливо выражение: скорость десорбции = $\kappa S\alpha$, где κ — коэффициент десорбции, численно равный скорости десорбции с единицы поверхности, полностью покрытой адсорбированными молекулами. При установившемся равновесии эти две скорости равны:

$$S\delta Z_0 p (1 - \alpha) = \kappa S\alpha, \quad (14)$$

откуда:

$$\alpha = \frac{\delta Z_0 p}{\kappa + \delta Z_0 p} = \frac{bp}{1 + bp}, \quad (15)$$

где $b = \delta Z_0 / \kappa$.

Количество газа, адсорбированного на 1 кг адсорбента, пропорционально доле поверхности, покрытой адсорбатом, т. е. $\Gamma = \Gamma_\infty \alpha$, где Γ_∞ — адсорбция при $\alpha = 1$, т. е. при полном покрытии поверхности мономолекулярным слоем.

Отсюда

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{bp}{1 + bp}, \quad (16)$$

где Γ — адсорбция на 1 кг адсорбента.

Нетрудно видеть, что при малых давлениях, когда $p \ll 1/b$ и $bp \ll 1$, адсорбция пропорциональна давлению: $\Gamma = \Gamma_{\infty} bp$, что соответствует начальной части кривой адсорбции типа I. При больших давлениях, когда $p \gg 1/b$ и $bp \gg 1$, для адсорбции получаем: $\Gamma = \Gamma_{\infty} b/b = \Gamma_{\infty}$, т. е. адсорбция постоянна и не зависит от давления, что соответствует конечной части адсорбционной кривой типа I.

Для того чтобы проверить, насколько хорошо экспериментальные данные описываются уравнением Лэнгмюра, преобразуем последнее в линейную форму, удобную для графического представления:

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{b\Gamma_{\infty}} + \frac{p}{\Gamma_{\infty}} \quad (17)$$

Откладывая по оси ординат давление, деленное на адсорбцию, а по оси абсцисс — давление, получают прямую линию, если адсорбция описывается уравнением Лэнгмюра. Опыт показывает, что действительно во многих случаях при нанесении экспериментальных данных в указанных координатах получают прямую линию, чем подтверждается мономолекулярный характер адсорбции.

§ 11. Полимолекулярная адсорбция и определение величины поверхности твердых веществ

Физическая адсорбция, которой соответствуют адсорбционные кривые типа II—V, не ограничивается образованием мономолекулярного слоя непосредственно на поверхности адсорбента. При относительно высоких давлениях газа на первом адсорбированном слое образуется второй, а затем третий и следующие. С. Брунауэр, П. Х. Эмметт и Э. Теллер применили к образованию каждого адсорбционного слоя те же представления о динамическом равновесии, которые были использованы И. Лэнгмюром при рассмотрении мономолекулярной адсорбции. В результате было получено уравнение полимолекулярной адсорбции:

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (18)$$

где p — равновесное давление газа над адсорбированным слоем; p_0 — давление насыщенного пара; V — объем адсорбированного газа; V_m — объем газа, необходимый для полного заполнения одного мономолекулярного слоя; C — постоянная.

Это уравнение сокращенно называется у р а в н е н и е м Б Э Т по начальным буквам фамилий исследователей, впервые его получивших. Так как в уравнение БЭТ входит отношение объемов V/V_m (это видно, если обе части уравнения 18 умножить на V_m), то вместо объемов могут быть подставлены соответствующие массы газа. Объем или масса адсорбированного газа обычно дается в расчете на 1 кг или 1 г адсорбента.

На рисунке 82 в координатах $\frac{p}{(p_0 - p)V}$ и p/p_0 нанесены данные для адсорбции азота над порошкообразным TiO_2 при 78°K . Как видно, экспериментальные данные хорошо описываются уравнением БЭТ.

Из отрезка, отсекаемого прямой на рисунке 82 по оси ординат, находим $y = \frac{1}{CV_m} = 0,0054$

г/см^3 , а из этой величины и тангенса угла наклона прямой $\text{tg } \varphi = \frac{(C-1)}{CV_m} = 0,54 \text{ г/см}^3$ вычисляем $C = 101$ и $V_m = 1,82 \text{ см}^3/\text{г}$ адсорбента.

Величина V_m , находящаяся из экспериментальных данных по адсорбции, представляет важную величину, так как объем адсорбированного газа в мономолекулярном слое пропорционален поверхности адсорбента:

$$v_m = Sd = N_m A d, \quad (19)$$

где d — диаметр молекулы, определяющий толщину адсорбционного слоя; A — площадь, приходящаяся на одну молекулу; N_m — число молекул в мономолекулярном слое.

Из уравнения 19 получаем величину удельной поверхности:

$$S = N_m A$$

Так как $N_m = \frac{V_m}{22412} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}$, то

$$S = 2,68 \cdot 10^{19} V_m A \quad (20)$$

Величина площади A определена с достаточной точностью для молекул ряда газов, в том числе для азота, аргона и криптона, которые наиболее часто используются для определения поверхности твердых веществ по адсорбции.

Величины A для них равны (в см^2): $A_{\text{N}_2} = 16,2 \cdot 10^{-16}$, $A_{\text{Ar}} = 16,6 \cdot 10^{-16}$, $A_{\text{Kr}} = 21,0 \cdot 10^{-16}$.

Подставляя в 20 величину A_{N_2} и найденное выше значение V_m , получаем удельную поверхность образца TiO_2 : $S = 7,9 \text{ м}^2/\text{г}$.

§ 12. Адсорбция на твердых телах из растворов

Адсорбция на твердых телах может происходить не только из газовой фазы, но и из растворов.

Если раствор уксусной кислоты с внесенным в него активированным углем взболтать, то окажется, что в пробе раствора,

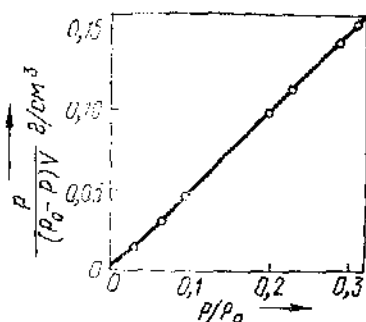


Рис. 82. Адсорбция азота на TiO_2 . Применимость изотермы БЭТ

взятой пипеткой и отфильтрованной от угля, концентрация уксусной кислоты ниже первоначальной. По убыли концентрации можно рассчитать количество уксусной кислоты, адсорбированной на поверхности угля.

Исследование зависимости адсорбции на твердых телах из растворов от концентрации растворенного вещества показывает, что адсорбция увеличивается с концентрацией примерно так же, как и при адсорбции из газовой фазы по типу I (рис. 80).

Существенное отличие адсорбции из растворов от адсорбции из газовой фазы состоит в том, что адсорбция из раствора представляет не простую адсорбцию, обусловленную взаимодействием только поверхности твердого вещества и молекул растворенного вещества, а адсорбцию, которая осложнена одновременно происходящей на поверхности того же твердого тела адсорбцией молекул растворителя. Адсорбция из растворов является результатом конкуренции за центры адсорбции на поверхности молекул растворенного вещества, с одной стороны, и молекул растворителя — с другой.

Зависимость адсорбции от концентрации растворенного вещества при постоянной температуре, т. е. изотерма адсорбции, изменяется по своей форме не только при использовании различных адсорбентов, но также и при применении различных растворителей. Например, полярный адсорбат сильно адсорбируется полярным адсорбентом из неполярного растворителя. В общем полярный адсорбат «предпочитает» более полярную фазу. Так, при адсорбции соединений членов одного и того же гомологического ряда, например жирных кислот на полярном силикагеле из неполярного растворителя (например, толуол), адсорбция уменьшается с длиной углеводородной цепочки кислоты, поскольку одновременно уменьшается полярность последней. В то же время адсорбция того же ряда кислот на неполярном угле увеличивается с длиной углеводородной цепочки кислоты. На рисунке 83 приведены кривые адсорбции жирных кислот, иллюстрирующие сказанное, т. е. зависимость величин адсорбции от длины углеводородной цепочки кислоты при переходе от полярного к неполярному адсорбенту.

С повышением температуры адсорбция из растворов уменьшается. Адсорбция из растворов по большей части представляет собой физическую адсорбцию. Так, спирты, сложные эфиры, красители и многие другие органические вещества адсорбируются на силикагеле, оксиде алюминия, угле и других адсорбентах за счет ван-дер-ваальсовых сил.

Количественная зависимость адсорбции из растворов от концентрации адсорбата часто выражается уравнением Лэнгмюра. В отличие от приведенной выше формулы (16), в которую входит давление адсорбируемого газа, при изучении адсорбции из растворов пользуются формулой, в которую входит концентрация адсорбата:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}, \quad (21)$$



Рис. 83. Адсорбция жирных кислот на:

а — силикагеле и б — на угле

где x — количество адсорбированного вещества; m — количество адсорбента. При малых концентрациях, когда $C \ll \frac{1}{b}$, формула (21) переходит в (22):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} b C \quad (22)$$

Для условий, когда $C \gg \frac{1}{b}$, формула (21) дает независимость адсорбции от концентрации:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} b C / b C = \Gamma_{\infty} \quad (23)$$

При промежуточных концентрациях зависимость адсорбции от концентрации часто может быть выражена уравнением:

$$\Gamma = a C^{1/n}, \quad (24)$$

где $n > 1$. Математически уравнение (24) является промежуточным между уравнением (22) и (23), поскольку показатель степени в нем лежит между величинами показателей степеней в двух предыдущих уравнениях:

$$0 \leq 1/n \leq 1$$

Уравнение (24) применимо на небольших участках изменения концентрации адсорбата.

§ 13. Хроматография

Адсорбция из растворов находит важное применение в хроматографическом методе разделения веществ, открытом русским ученым М. С. Цветом в 1906 г.

В этом методе адсорбент, например специально приготовленный оксид алюминия, в виде порошка помещается в вертикальную стеклянную колонку, где он тщательно утрамбовывается. Хроматогра-

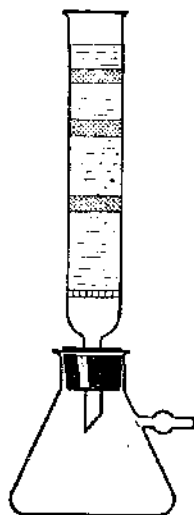


Рис. 84. Хроматографическая колонка

фическая колонка Цвета представлена на рисунке 84. Смесь веществ, подвергаемая хроматографическому разделению, растворяется в соответствующем растворителе. Раствор пропускается через колонку, заполненную адсорбентом. В верхней части колонки адсорбируется компонент, адсорбционная способность которого наиболее велика. По ходу растворителя сверху колонки вниз на оксиде алюминия адсорбируются вещества в порядке уменьшения их адсорбционной способности. Однако полное разделение адсорбируемых компонентов при этом не достигается. Поэтому после адсорбции компонентов смеси через колонку пропускается чистый растворитель, что обеспечивает разделение адсорбированных веществ по слоям, более удаленным друг от друга, иными словами, достигается более четкое их разделение.

Если разделению подвергаются окрашенные вещества, то слои адсорбента окрашиваются и разделены бесцветными промежутками одного адсорбента. Этим методом М. С. Цвет доказал, что природный хлорофилл состоит из нескольких компонентов. Для выделения адсорбированных веществ колонка адсорбента может быть целиком или по частям извлечена из стеклянной трубки и разделена на части, на которых адсорбирован только один из компонентов смеси. Выделение индивидуальных адсорбированных компонентов можно осуществить также путем элюирования, т. е. последовательным вымыванием отдельных слоев адсорбированных веществ, пропуская соответствующие растворители порциями через колонку.

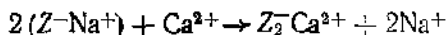
В настоящее время применяется много вариантов хроматографического метода. В органической химии и в биохимии широкое применение нашла бумажная хроматография, в которой в качестве адсорбента применяются полоски из бумаги, специально приготовляемой для этой цели (хроматографическая бумага). Разработаны также хроматографические методы разделения газовых смесей, что привело к значительному улучшению методов газового анализа.

§ 14. Ионный обмен на адсорбентах

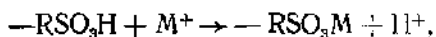
Ионный обмен открыт на природных адсорбентах, получивших название цеолитов. По химическому составу это сложные алюмосиликаты, где катионом является натрий. Оказалось, что при пропускании через колонку цеолита раствора соли кальция или другого металла ион натрия переходит из цеолита в раствор, а кальций или другой металл замещает натрий в цеолите. Таким образом, пропустив через цеолит жесткую воду, содержащую рас-

воримые соли кальция, можно освободить воду от кальция, т. е. устранить жесткость воды, обусловленную последним.

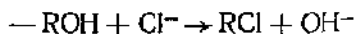
Обозначая анион цеолита через Z^- , процесс обмена ионами можно представить следующим уравнением:



С помощью природных цеолитов можно удалить из воды только катионы. Кроме того, их обменная емкость сравнительно невелика. Между тем при очистке воды, предназначенной для использования в паровых котлах электростанций и в химических производствах, требуется удалять из нее также анионы, как например анион кремниевой кислоты. Новые ионообменные адсорбенты были созданы на основе синтетических смол, содержащих в своем составе кислотные функциональные группы, например сульфогруппы — SO_3H . Такие синтетические смолы превосходят природные цеолиты по своей ионообменной емкости. Поглощая из воды ионы кальция, магния и других металлов, они отдают в воду ионы водорода:



где M —эквивалент металла. Синтетические смолы этого типа получили название к а т и о н о о б м е н н ы х. Были созданы также анионообменные смолы, содержащие гидроксид-ионы, обмениваемые на анионы, содержащиеся в природной воде:



Последовательное применение катионо- и анионообменных смол позволяет получить воду, практически полностью освобожденную от растворенных в ней минеральных солей. Стоимость деминерализованной таким образом воды оказывается значительно ниже стоимости дистиллированной воды, что обеспечило процессу деминерализации воды на ионообменных смолах широкое применение в промышленности.

Ионообменные смолы в ходе работы постепенно теряют обменную способность. Однако она может быть восстановлена пропусканием кислоты через катионообменную и раствора едкого натрия через анионообменную смолу.

Кроме очистки воды, ионообменные смолы применяют также для разделения смесей ионов. Так, на катионообменных смолах осуществляют разделение ионов редкоземельных металлов. Для этой цели через катионообменную смолу пропускают раствор смеси солей редких земель, а затем адсорбированные катионы элюируют раствором лимонной кислоты, образующей с различными редкоземельными катионами комплексы, отличающиеся по прочности. В результате этого вымывание отдельных катионов происходит последовательно: сначала вымываются катионы, образующие более прочные комплексы, а затем менее прочные.

Глава X

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

§ 1. Задачи химической кинетики и механизм химических реакций

Законы химической термодинамики и учения о химическом равновесии, рассмотренные выше (см. гл. II, III), устанавливают критерии, на основе которых можно определить, находится ли рассматриваемая химическая система в состоянии равновесия и, следовательно, устойчива ли она при заданных условиях (температура, давление, концентрации), или же способна к химическим превращениям. Однако химическая термодинамика не отвечает на вопрос, будут ли превращения, возможные с точки зрения ее законов, происходить в действительности. Химическая кинетика дополняет термодинамику, экспериментально и теоретически, исследуя фактические скорости химических реакций, их зависимость от концентраций компонентов, участвующих в реакции, от температуры, давления и других физико-химических факторов.

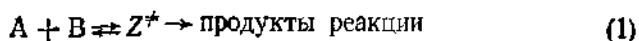
Результаты исследования кинетики химических реакций используются для расчета технологических процессов, а также для установления механизма химических реакций.

Исследование скоростей химических реакций выявило сложную их природу. Лишь немногие реакции, называемые простыми, происходят в результате одного-единственного акта взаимодействия исходных веществ, в результате которого сразу образуются конечные продукты. В большинстве реакций взаимодействие между молекулами исходных веществ приводит сперва к образованию промежуточных соединений, которые в следующих актах или стадиях образуют конечные продукты. В соответствии с этим в химической кинетике сначала рассматриваются скорости простых, а затем сложных реакций, состоящих из нескольких простых или элементарных стадий. Совокупность элементарных стадий, приводящих к конечным продуктам, называют **механизмом** или **химизмом** реакции. Заключение о механизме выводят из результатов исследования зависимости скорости от концентраций реагирующих компонентов и других условий проведения реакции. Первая задача химической кинетики состоит в разработке методов исследования кинетических зависимостей и их интерпретации с точки зрения возможного механизма реакции. Механизм реакции становится значительно более достоверным, если результаты его исследования с помощью методов химической кинетики подтверждаются доказательством существования промежуточных соединений и стадий сложной реакции с помощью других независимых химических и физических методов, как например с помощью

спектроскопических, спектрофотометрических, изотопных и других методов.

По мере накопления экспериментальных данных о скоростях химических реакций возникает вопрос о причинах больших скоростей одних реакций и малых — других, т. е. вопрос о реакционной способности, который рассматривается теориями химической кинетики.

Результаты исследований скоростей реакций приводят к выводу о существовании процесса активации молекул исходных веществ, предшествующего собственно химическому превращению и состоящего в приобретении молекулой избыточной энергии по сравнению со средней энергией всех молекул. Трудность активации исходных молекул приводит к тому, что термодинамически неустойчивые системы могут оставаться без изменения, быть квазиустойчивыми. Химические системы, неустойчивые термодинамически, могут сохраняться во времени без изменения потому, что прямая перестройка исходных молекул при их взаимодействии в конечные продукты реакции невозможна. Продукты реакции образуются не из исходных веществ, а из промежуточного активного или переходного комплекса Z^\ddagger , что можно изобразить следующей схемой:



Согласно этой схеме, реагирующие вещества находятся в равновесии с переходным или активным комплексом. Однако равновесие может быть настолько сильно смещено в сторону исходных веществ, что концентрация переходного комплекса Z^\ddagger будет так мала, что реакция практически не идет. Эта основная идея теории химической кинетики рассматривается подробнее в разделе, посвященном теории переходного состояния.

§ 2. Скорость химической реакции. Гомогенные и гетерогенные реакции

Скорость химической реакции определяют как уменьшение количества реагирующего вещества или как увеличение количества продукта за единицу времени, например за секунду. Для реакций, протекающих при постоянном объеме, как например в закрытом сосуде или в растворе, скорость выражают через уменьшение концентрации реагирующего вещества или увеличение концентрации продукта, отнесенных к единице времени. Так, скорость образования йодоводорода из H_2 и I_2 , протекающего при $\sim 400^\circ C$ в газовой фазе

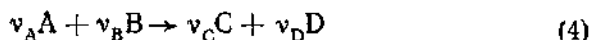


можно выразить тремя способами:

$$v = -\frac{d[H_2]}{dt} = -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[HI]}{dt} \quad (3)$$

Знак «минус» ставят, когда скорость выражается через убыль концентрации исходного вещества, чтобы скорость была положительной величиной. Скорость, выраженная через прирост концентрации иодоводорода, разделена на стехиометрический коэффициент 2, чтобы все три выражения были численно одинаковы.

В общем случае для реакции



скорость можно выразить любым из следующих способов:

$$-\frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{v_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{v_D} \frac{d[D]}{dt} \quad (5)$$

Скорость представляет, таким образом, первую производную от концентрации по времени. Графически скорость изображается величиной тангенса угла наклона касательной, проведенной к кривой, показывающей зависимость концентрации прореагировавшего или образовавшегося вещества от времени (рис. 85).

Из вышеприведенных формул следует, что размерность скорости химической реакции равна: химическая масса \cdot объем $^{-1} \times$ время $^{-1}$. В системе СИ размерность скорости равна — моль \times м $^{-3} \cdot$ сек $^{-1}$. Однако в литературе до сих пор принято выражать скорость реакций в моль \cdot дм $^{-3} \cdot$ сек $^{-1}$.

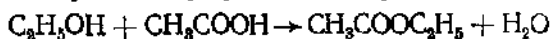
На практике при измерении скоростей реакции вместо секунды за единицу времени часто берут также минуту или час.

С точки зрения химической кинетики следует различать реакции в гомогенных и гетерогенных системах. Закономерности в этих двух типах реакций существенно отличаются. В дальнейшем будут рассматриваться в основном реакции в гомогенных системах.

§ 3. Экспериментальные методы исследования скоростей химических реакций

Экспериментальные установки, применяемые для исследования скоростей химических реакций, разнообразны.

В каждом опыте поддерживают постоянными те условия, от которых может зависеть величина скорости, как например температура, с повышением которой скорость большинства реакций увеличивается примерно в 2—3 раза на каждые 10°C. Определение точных значений концентраций в различные моменты опыта является основным условием нахождения точных величин скоростей. Для этой цели пригодны химические, физико-химические и физические методы; так, скорость этерификации спирта кислотой



определяют, титруя щелочью непрореагировавшую кислоту в пробе известного объема, взятой из реакционного сосуда в заданный момент времени t . Важным условием является быстрое прекращение реакции в пробе после ее взятия. Для этой цели пробу «замораживают», вливая ее в большой объем холодной воды или же быстро приливая ее к определенному объему раствора щелочи известной концентрации, избыток которой затем определяют титрованием кислотой.

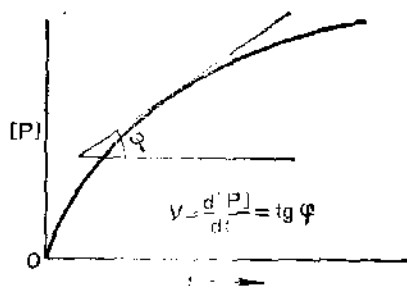
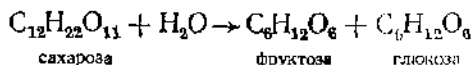


Рис. 85. Графическое определение скорости реакции по кривой изменения концентрации продукта реакции P

Химические методы, подобные только что рассмотренному, не позволяют вести непрерывные измерения скорости реакции. Этой цели в большей мере удовлетворяют физические и физико-химические методы определения концентраций.

Так, например, скорость инверсии сахарозы



определяют по изменению угла вращения раствором плоскости поляризации.

Если через α_0 и α_∞ обозначить угол вращения раствора сахарозы в момент $t_0 = 0$ и при полной его инверсии, соответственно, то концентрация сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в растворе в момент t будет выражаться формулой:

$$[C_{12}H_{22}O_{11}]_t = \frac{(\alpha_t - \alpha_\infty)}{(\alpha_0 - \alpha_\infty)} [C_{12}H_{22}O_{11}]_0, \quad (6)$$

где α_t — угол вращения, отсчитанный по поляриметру в момент времени t , а $[C_{12}H_{22}O_{11}]_0$ — исходная концентрация сахарозы. В случае окрашенного вещества его концентрацию в соответствии с законом Ламберта—Бера можно определить по интенсивности поглощения (при некоторой длине волны света λ), даваемой оптической плотностью $D = \ln(I_0/I)$, где I_0 — интенсивность света на входе в измерительную кювету, а I — на выходе из кюветы.

Формула, связывающая концентрацию окрашенного вещества с оптической плотностью имеет вид:

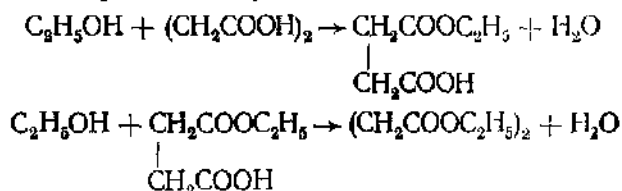
$$C = \frac{D}{\epsilon l}, \quad (7)$$

где ϵ — молярный коэффициент поглощения, определяемый из оптической плотности раствора с известной концентрацией, а l — толщина поглощающего слоя.

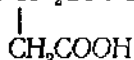
Физические и физико-химические методы не требуют взятия проб из реагирующих систем, благодаря чему создается возможность исследования скоростей реакций в системах, более полно изолированных от внешних воздействий, чем это возможно при химических методах.

§ 4. Простые и сложные реакции. Элементарные стадии

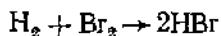
Даже не прибегая к исследованию скоростей реакций, химики смогли установить, что многие реакции протекают с образованием промежуточных продуктов, например реакция этерификации между этиловым спиртом и янтарной кислотой:



Конечный продукт, полный эфир, $(\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, образуется здесь из промежуточного кислого эфира $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$



В большинстве реакций промежуточные соединения являются значительно менее устойчивыми, чем конечные продукты. Их образование часто может быть доказано лишь физическими методами, как например спектральными, или методом электронспинового (электронопарамагнитного) резонанса (ЭСР или ЭПР). Часто промежуточные соединения представляют собой свободные атомы, свободные радикалы, неустойчивые ионы или молекулы, которые за доли секунды превращаются в другие, более устойчивые соединения. Так, синтез бромоводорода



идет через образование атомов брома и водорода:



Другие элементарные стадии этой реакции приведены ниже в § 13.

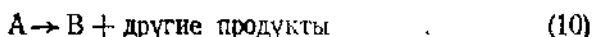
Простых реакций, в которых конечные продукты образуются непосредственно в результате взаимодействия молекул исходных веществ, в настоящее время известно несколько десятков. Значительно большее число простых реакций входит как составные части в сложные реакции. Например, в процессе синтеза бромоводорода из элементов вышеприведенные реакции (8, 9) являются простыми. Для того чтобы отличить простые реакции, являющиеся стадиями в сложном химическом процессе, их называют **элементарными реакциями** или **стадиями**.

Из этого следует, что в химической кинетике сначала следует рассмотреть вопрос о скоростях простых и элементарных реакций. Одним из основных вопросов является зависимость скоростей простых реакций от концентраций реагирующих частиц.

§ 5. Кинетика необратимых гомогенных простых реакций

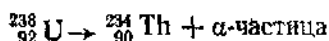
Рассмотрим кинетику простых необратимых реакций, в которых присутствие продуктов не влияет на ход рассматриваемой реакции.

Мономолекулярные необратимые реакции. В мономолекулярной реакции каждая молекула единственного компонента А подвергается превращению по отдельности, что можно представить уравнением:

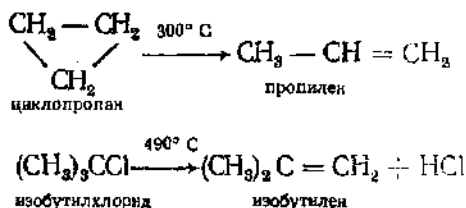


Обратимая реакция здесь отсутствует, а потому для скорости реакции состав продуктов не существен.

В качестве примера мономолекулярных процессов можно привести ядерную реакцию:



Мономолекулярными являются процессы термического разложения некоторых углеводов и других соединений в газовой фазе, например:



Примером мономолекулярной элементарной реакции может быть реакция (8).

Поскольку в мономолекулярной реакции каждая молекула реагирует независимо от других, то скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующего вещества:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = K[A] \quad (11)$$

Обозначая $[A] = (a - x)$, где $a = [A]_0$, а $x = [B]$, получаем:

$$v = - \frac{d(a - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = K(a - x), \quad (12)$$

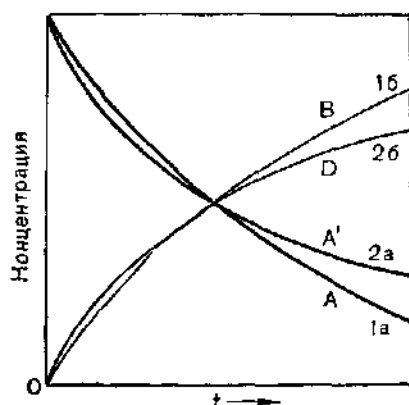


Рис. 86. Изменение концентраций исходного вещества (A) и продукта (B) в реакции 1-го порядка и в реакции 2-го порядка (A' и D)

где K — константа скорости реакции. Легко видеть, что константа скорости представляет скорость при концентрации реагирующего вещества 1 моль·дм⁻³. Интегрирование уравнения (12) приводит к следующим зависимостям:

$$[A] = (a - x) = ae^{-Kt} \quad (13)$$

$$[B] = x = a(1 - e^{-Kt}) \quad (14)$$

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{(a-x)} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{(a-x)} \quad (15)$$

Константа интегрирования, появляющаяся при интегрировании (12), определяется из условия, что при $t = 0$, $(a - x) = a$, $x = 0$.

На рисунке 86 приведены кривые 1а и 1б, дающие изменения концентрации исходного вещества A и продукта B в мономолекулярной реакции в зависимости от времени.

Так как в большинстве случаев концентрации являются величинами, измеряемыми непосредственно на опыте, то пользоваться интегральными уравнениями обычно удобнее и надежнее. Если, однако, точность измерений концентраций достаточно высока, а интервалы времени между замерами концентраций достаточно малы, то возможно пользоваться дифференциальным уравнением (12) с заменой дифференциалов dx и dt на конечные разности Δx и Δt . В частности, константа скорости может вычисляться с помощью выражения:

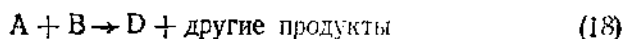
$$K = \frac{1}{(a - \bar{x})} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t}, \quad (16)$$

где \bar{x} — среднее значение x в интервале от x_i до x_{i+1} ,

$$\bar{x} = \frac{1}{2} (x_i + x_{i+1}); \quad \Delta x = (x_{i+1} - x_i); \quad \Delta t = (t_{i+1} - t_i) \quad (17)$$

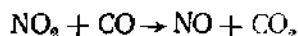
Индексы i и $(i + 1)$ указывают на то, что моменты времени t_i , t_{i+1} , а также концентрации x_i и x_{i+1} являются непосредственно следующими друг за другом, измеренными на опыте значениями.

Бимолекулярные необратимые реакции. Простые реакции, в которых взаимодействуют две молекулы или другие частицы, называют б и м о л е к у л я р н ы м и:



Ввиду необратимости реакции точный состав продуктов здесь также несуществен.

Примерами бимолекулярных реакций в газовой фазе являются:



Примером элементарных бимолекулярных реакций являются стадии 2—5 синтеза бромоводорода из элементов (см. стр. 279). Стадия 5 в этой сложной реакции отличается от стадий 2—4 тем, что в ней участвуют две одинаковые частицы — атомы брома. В общем виде реакции такого типа имеют вид:



Скорость бимолекулярной реакции (18) пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, поскольку реакция происходит при встрече двух частиц:

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = K [A] [B] \quad (20)$$

$$\text{или} \quad - \frac{d(a-x)}{dt} = - \frac{d(b-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = K (a-x) (b-x) \quad (21)$$

При $t = 0$, $x = 0$, учитывая это, интегрирование (21) дает:

$$K = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (22)$$

Рассматривая (18) и (19), можно, казалось бы, получить из (22) выражение для константы скорости бимолекулярной реакции, в которой взаимодействуют две одинаковые молекулы, т. е. для (19), путем простой замены в (22) b на a . Однако при этом возникает математическая неопределенность типа $0/0$.

Освобождаясь от этой неопределенности существующими математическими методами, приходим к выражению:

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = \frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right\} \quad (23)$$

Это же выражение получают и непосредственно из (19). Аналогично предыдущим двум случаям:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = K(a-x)^2, \quad (24)$$

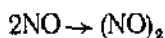
откуда интегрированием получаем (23).

На рисунке 86 кривая 2а представляет ход изменения концентрации исходного вещества, а кривая 2б — продукта в бимолекулярной реакции, описываемой уравнением (23). При этом константа K_2 выбрана таким образом, чтобы время половины реакции в бимолекулярной реакции совпадало со временем половины реакции мономолекулярной реакции (кривые 1а и 1б).

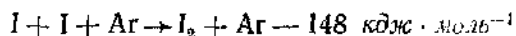
Тримолекулярные реакции. Уравнения (10), (18), (19) и выводимые для них кинетические зависимости практически исчерпывают важные случаи простых необратимых реакций с одной и двумя реагирующими частицами. Тримолекулярные реакции, т. е. простые реакции с тремя одновременно взаимодействующими частицами, встречаются значительно реже, причем реакции, которые одними исследователями считаются за тримолекулярные, другими считаются за сложные. Классическими примерами тримолекулярных процессов являются реакции оксида азота (II), например:



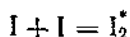
Однако следует учитывать, что оксид азота (II) частично димеризован, поэтому более вероятно, что эта реакция происходит в две стадии, т. е. является сложной:



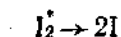
Истинные тримолекулярные реакции встречаются в реакциях свободных атомов и радикалов, например:



Участие атома аргона в этой реакции обеспечивает отвод энергии, выделяющейся при образовании возбужденных молекул иода:



Если энергия остается в молекуле (I_2^*), то последняя оказывается возбужденной (I_2^*) и вновь диссоциирует на атомы:



Если же в соударении участвует третья, инертная частица, например атом аргона, то передача ему энергии предотвращает диссоциацию образовавшейся молекулы.

В соответствии с вышерассмотренным число частиц, участвующих в простой или элементарной реакции, называется *молекулярностью реакции*. Таким образом, молекулярность простых реакций, как правило, не превышает двух. Заметим, что понятие молекулярности мы употребляем только для простых реакций, в том числе для элементарных стадий. Для сложной реакции, взятой в целом, понятие молекулярности не имеет смысла.

§ 6. Кинетика сложных реакций. Кинетический порядок

В настоящем разделе зависимость скоростей сложных реакций от концентраций исходных веществ рассматривается на основе результатов опытного определения этой зависимости. При таком подходе оказывается, что скорость реакций, которые по ряду данных должны быть отнесены к сложным, все же описывается кинетическими зависимостями (11—15) и (20—24), выведенными для простых реакций. Так, разложение пероксида водорода при комнатной температуре в подкисленном водном растворе



происходит со скоростью, пропорциональной его концентрации

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = K[\text{H}_2\text{O}_2];$$

константа K в этом уравнении, вычисленная по уравнению (15), выведенному для мономолекулярной реакции, оказывается постоянной величиной. Однако стехиометрическое уравнение (25) показывает, что разложение H_2O_2 не может быть простой мономолекулярной реакцией и, следовательно, применимость к этой реакции уравнения (15) следует рассматривать как опытный результат, не связанный непосредственно с химизмом этой реакции. Чтобы отметить это обстоятельство, реакцию разложения пероксида водорода в водном растворе называют реакцией первого кинетического или просто первого порядка. Выражение «первый порядок» указывает здесь лишь на то, что скорость пропорциональна концентрации. То, что кинетический порядок не связан простым образом с химизмом реакции, следует из того, что он может изменяться в зависимости от условий. Так, разложение пероксида водорода при более высоких температурах в газовой фазе протекает уже не по первому, но по второму порядку:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = K[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \quad (26)$$

Кинетический порядок в общем случае определяется как показатель степени n , в которой концентрация исходного вещества входит в выражение для скорости реакции:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K[A]^n \quad (27)$$

Если скорость реакции пропорциональна произведению степеней концентраций двух или нескольких веществ

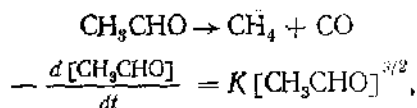
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = K[A]^{n_A}[B]^{n_B}, \quad (28)$$

то показатели степеней n_A , n_B называют частными кинетическими порядками по концентрациям веществ А, В. Сумма частных порядков дает общий кинетический порядок реакции:

$$n = n_A + n_B \quad (29)$$

Частные кинетические порядки n_A , n_B в общем случае не равны стехиометрическим коэффициентам ν_A , ν_B в стехиометрическом уравнении (4).

Кинетический порядок в отличие от молекулярности может принимать также дробные, нулевое и даже отрицательные значения. Так, скорость термического разложения уксусного альдегида в газовой фазе пропорциональна его концентрации в степени $3/2$:



откуда $n = \frac{3}{2}$. Нулевой и отрицательный порядок встречаются в гетерогенно-каталитических реакциях.

Кажущийся нулевой порядок может быть обусловлен большим избытком исходного вещества, для которого определяют порядок реакции. Так, для реакции инверсии сахарозы скорость реакции выражается следующим образом:

$$-\frac{d[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]}{dt} = K[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}],$$

здесь $K = K' [\text{H}_2\text{O}]_0$, где $[\text{H}_2\text{O}]_0$ — концентрация воды, остающаяся в ходе реакции практически неизменной, так как в разбавленном растворе, например 0,1 М $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, по своей величине (55,5 моль/дм³) она более чем в 500 раз превышает возможное ее изменение (0,1 моль/дм³). Таким образом, нулевой порядок по воде здесь кажущийся.

§ 7. Сводка кинетических зависимостей для реакций различных порядков

Уравнения (11) — (15) и (20) — (24) в применении к сложным реакциям будут называться далее уравнениями 1-го и 2-го порядка. В общем случае мы будем говорить об уравнении n -го порядка.

В таблице 43 приведены основные кинетические формулы для реакций, имеющих кинетические порядки -1 , $-\frac{1}{2}$, 0 , $\frac{1}{2}$, 1 , $\frac{3}{2}$, 2 и 3 . Вывод этих формул производится, исходя из выражения:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = K(a-x)^n \quad (30)$$

Интегрирование этого уравнения при начальных условиях $t = 0$, $x = 0$ приводит к общему выражению:

$$(n-1)Kt = \frac{1}{(a-x)^{(n-1)}} - \frac{1}{a^{(n-1)}}, \quad (31)$$

которое после подстановки указанных выше значений n (кроме $n = 1$) дает выражения, приведенные в таблице 43.

Рассмотрение таблицы 43 выявляет ряд данных, необходимых при выборе условий проведения реакций различных порядков.

Из формул дифференциальных уравнений видно, что в отношении характера зависимости скорости от концентрации реакции различных порядков разбиваются на две группы. К первой группе относятся реакции с положительными порядками, где скорость увеличивается с повышением концентрации, причем тем сильнее, чем выше порядок. В реакциях второй группы с отрицательным порядком скорость тем выше, чем меньше концентрация исходного вещества. Понятно, что такая зависимость может быть результатом только особого механизма реакции, как например в гетерогенно-каталитических реакциях, где в результате сильной адсорбции на катализаторе одного из исходных веществ оно вытесняет с поверхности катализатора другой компонент реакции. В результате уменьшается возможность взаимодействия между ними. Из этих данных следует, что для увеличения скорости реакции с отрицательным порядком следует выбирать низкие концентрации, а для реакции с положительным порядком возможно более высокие. Для реакции с нулевым порядком скорость не зависит от концентрации.

Как видно из таблицы 43, размерности констант скоростей для реакций различных порядков неодинаковы. Это обусловлено тем, что константа скорости представляет собой удельную скорость, т. е. скорость при концентрации реагирующих веществ, равных $1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Таблица 43

Кинетические закономерности для реакций с различными кинетическими порядками

Кинетический порядок n^1	Дифференциальное уравнение скорости $-\frac{d(a-x)}{dt} = K(a-x)^n$	Интегральное уравнение для константы скорости K $K = \frac{1}{(n-1)t} \left\{ \frac{1}{(a-x)^{(n-1)}} - \frac{1}{a^{(n-1)}} \right\}$	Время полураспада реакции $\tau_{1/2}$	Фиктивное время завершения реакции	Размерность константы скорости
1	2	3	4	5	6
-1	$K(a-x)^{-1}$	$\frac{1}{2t} \{a^2 - (a-x)^2\}$	$\frac{3a^2}{8K}$	$\frac{a^2}{2K}$	$\frac{\text{моль}^2 \cdot \text{дм}^{-6}}{\text{сек}}$
$-1/2$	$K(a-x)^{-1/2}$	$\frac{2}{3t} \{a^{3/2} - (a-x)^{3/2}\}$	$\frac{0,43a^{3/2}}{K}$	$\frac{2a^{3/2}}{3K}$	$\frac{\text{моль}^{3/2}}{\text{дм}^{3/2} \cdot \text{сек}}$
0	K	$\frac{x}{t}$	$\frac{a}{2K}$	$\frac{a}{K}$	$\frac{\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}}{\text{сек}}$
$1/2$	$K(a-x)^{1/2}$	$\frac{2}{t} \{a^{1/2} - (a-x)^{1/2}\}$	$\frac{0,58a^{1/2}}{K}$	$\frac{2a^{1/2}}{K}$	$\frac{\text{моль}^{1/2}}{\text{дм}^{1/2} \cdot \text{сек}}$
1	$K(a-x)$	$\frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$	$\frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{K}$	—	сек^{-1}
$3/2$	$K(a-x)^{3/2}$	$\frac{2}{t} \left\{ (a-x)^{-1/2} - a^{-1/2} \right\}$	$\frac{0,82}{Ka^{1/2}}$	—	$\frac{\text{дм}^{3/2}}{\text{моль}^{1/2} \cdot \text{сек}}$
2	$K(a-x)^2$	$\frac{1}{t} \left\{ \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} \right\}$	$\frac{1}{Ka}$	—	$\frac{\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-2}}{\text{сек}}$
3	$K(a-x)^3$	$\frac{1}{2t} \left\{ \frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right\}$	$\frac{3}{2Ka^2}$	—	$\frac{\text{дм}^6 \cdot \text{моль}^{-3}}{\text{сек}}$

¹ Примечание. Из интегральных уравнений для реакций с порядками -1, -1/2, 0 и 1/2 подстановкой $x = a$ можно найти фиктивное или кажущееся время полного завершения реакции. Это время является фиктивным, так как в реакциях с этими порядками последние изменяются при низких концентрациях, имеющих место в конце реакции, переходя в положительные ($n > 1$).

Но так как скорости реакций различных порядков пропорциональны различным степеням концентраций (табл. 43), то и размерность константы оказывается различной, а именно такой, что произведение константы на концентрационный множитель в правой части дифференциального уравнения всегда дает величину с размерностью скорости, т. е. $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Так как константа скорости первого порядка имеет размерность сек^{-1} , то ее величина в отличие от констант других порядков не зависит от единиц, в которых измеряют концентрацию реагирующего вещества. Под знаком логарифма в формуле для этой константы стоит отношение двух концентраций, величина которого и определяет значение константы.

§ 8. Определение кинетических порядков и вычисление констант скоростей

Экспериментальное определение кинетических порядков основано на применении формул таблицы 43 и, следовательно, на предположении, что скорость реакции (4) пропорциональна произведению некоторых степеней концентраций реагирующих веществ:

$$v = K [A]^{n_A} [B]^{n_B} \quad (32)$$

Экспериментальное определение частного кинетического порядка, например n_A , производят в условиях, когда концентрация другого вещества [B] остается практически постоянной, тогда:

$$v = K' [A]^{n_A}, \text{ где } K' = K [B]^{n_B} \quad (33)$$

Постоянство концентраций [B] практически с достаточной точностью обеспечивается при большом избытке этого компонента (метод «изоляции»), например $[B] \geq 20 [A]$. Проводя реакцию при двух различных концентрациях a_1 и a_2 , находят скорости v_1 и v_2 :

$$v_1 = K' a_1^{n_A}, \quad v_2 = K' a_2^{n_A}, \quad v_2/v_1 = (a_2/a_1)^{n_A}, \quad (34)$$

откуда легко найти:

$$n_A = \frac{\lg(v_2/v_1)}{\lg(a_2/a_1)} \quad (35)$$

Если, например, $a_2/a_1 = 3$, а $v_2/v_1 = 9$, то $n_A = 2$. Изолировав затем влияние концентрации A, находят n_B . Порядки реакции могут быть вычислены также графически. Из (33) следует:

$$\log v = \log K' + n_A \log [A] \quad (36)$$

Если нанести на графике $\log v$ как функцию $\log [A]$, то тангенс наклона получаемой прямой будет равен порядку реакции n_A .

Кинетический порядок может быть определен также путем вычисления константы K с помощью дифференциальных или интегральных уравнений для различных порядков. Если, например, константа скорости, вычисленная по уравнению второго порядка, для различных моментов времени или концентраций будет практически постоянной, а при вычислении по уравнениям первого и третьего порядков изменяется, то порядок реакции будет вторым.

§ 9. Кинетика обратимых реакций

При исследовании кинетических характеристик реакций предпочитают проводить их в условиях, когда прямая реакция не осложнена обратной. Однако в некоторых случаях прямая реакция оказывается осложненной одновременным протеканием обратной. В качестве примера рассмотрим наиболее простой случай обратимой реакции, в которой и прямая, и обратная реакции являются процессами первого порядка:



Отрицательный знак у индекса константы скорости указывает на то, что последняя относится к обратной реакции.

Если при $t = 0$, $[A]_0 = a$, $[B]_0 = b$, то дифференциальное уравнение для скорости будет:

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a - x) - K_{-1}(b + x) = (K_1a - K_{-1}b) - (K_1 + K_{-1})x,$$

или

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_{-1}) \left\{ \frac{K_1a - K_{-1}b}{K_1 + K_{-1}} - x \right\} \quad (38)$$

При равновесии, когда

$$dx/dt = 0 \text{ и } x = x_{\infty};$$

$$x_{\infty} = (K_1a - K_{-1}b)/(K_1 + K_{-1}),$$

откуда

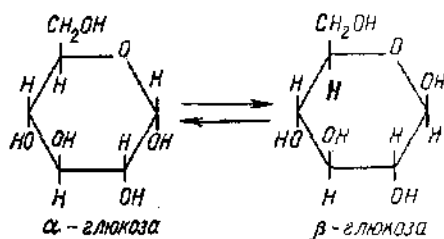
$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_{-1})(x_{\infty} - x) \quad (39)$$

Интегрирование этого выражения дает:

$$\ln \frac{x_{\infty}}{(x_{\infty} - x)} = (K_1 + K_{-1})t \text{ или } x = x_{\infty} \left\{ 1 - e^{-(K_1 + K_{-1})t} \right\} \quad (40)$$

Это выражение при $K_{-1} = 0$ и, следовательно, $x_{\infty} = a$ переходит в уравнение (14) для кинетики необратимой реакции первого порядка.

К реакциям этого типа относятся реакции рацемизации и изомеризации, в том числе оптической изомеризации, например изомеризация α -глюкозы в β -глюкозу:



При выводе уравнений 38—40 предполагалось, что $[B]_0 = b \neq 0$. Если в начале реакции присутствует только исходное вещество А, а $b = 0$, то выражения 38 и 39 переходит в следующие:

$$\frac{dx}{dt} = (K_1 + K_{-1}) \left\{ \frac{k_1 a}{k_1 + k_{-1}} - x \right\} \quad (41)$$

$$x_{\infty} = K_1 a / (K_1 + K_{-1}) \quad (42)$$

§ 10. Зависимость скорости химической реакции от температуры

Скорость большинства реакций увеличивается с температурой. Наиболее известной реакцией, скорость которой уменьшается с повышением температуры, является окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV). Эта реакция происходит в окислительных башнях при производстве азотной кислоты. Ввиду отрицательного температурного коэффициента скорости этой реакции в окислительных башнях поддерживают возможно более низкую температуру.

Увеличение скорости реакции с температурой описывается уравнением, впервые предложенным С. Аррениусом, и потому носящим его имя:

$$K = Ae^{-E/RT}, \quad (43)$$

или

$$\ln K = 2,303 \lg K = \ln A - (E/R) T^{-1}, \quad (44)$$

а в десятичных логарифмах:

$$\lg K = \lg A - \frac{E}{2,303R} T^{-1} \quad (45)$$

При графическом изображении этого уравнения в виде зависимости $\lg K$ от T^{-1} получается прямая линия, которая отсекает по оси ординат отрезок, равный $\lg A$, а из тангенса наклона которой можно определить величину E , выражаемую в килоджоулях

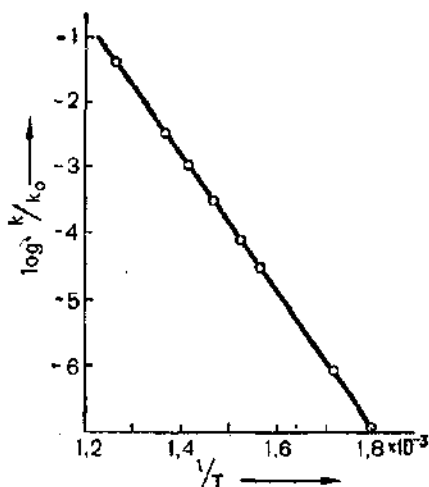
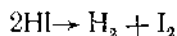


Рис. 87. Линейная зависимость $\log K$ разложения HI от $1/T$

и называемую энергией активации. Множитель A , входящий в уравнение Аррениуса, называется предэкспоненциальным множителем. На рисунке 87 приведен график зависимости логарифма константы скорости для разложения иодоводорода в газовой фазе:



Из наклона полученной прямой можно найти энергию активации. Записывая формулу 45 для двух значений K_1 и K_2 при температурах T_1 и T_2 соответственно, а затем вычитая одно выражение из другого, получаем следующее уравнение для энергии активации:

$$E = 2,303 R \frac{\lg K_1 - \lg K_2}{(T_1^{-1} - T_2^{-1})} \quad (46)$$

Значения $\lg K_1$, $\lg K_2$, T_1 и T_2 , взятые для крайних точек прямой, на рисунке 87 дают $E = 190 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для различных реакций энергия активации меняется примерно в пределах $40 \div 300 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Вместо графического вычисления, которое применяют, если значения констант определены при нескольких температурах, энергию активации можно вычислить из констант скоростей, найденных при двух температурах, применяя ту же формулу 46.

Величина энергии активации в $80 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при комнатной температуре соответствует увеличению скорости реакции примерно в 3 раза при повышении температуры на 10°C . При увеличении температуры на 100°C скорость может увеличиваться в несколько тысяч раз. Такое большое увеличение скорости реакции исключает объяснение температурной зависимости скорости как результата увеличения средней энергии молекул или их скоростей. Согласно кинетической теории газов средняя энергия молекулы при достаточно высоких температурах пропорциональна абсолютной температуре

$$E = \frac{n}{2} kT, \quad (47)$$

где n — число степеней свободы движения, а k — постоянная Больцмана. Следовательно, если бы изменение скорости реакции обуславливалось величиной средней энергии молекул, то повы-

шение температуры от комнатной (300K) до 100 C (373 K) могло бы привести к увеличению скорости только в $\frac{373}{300} = 1,25$ раза.

На самом же деле наблюдается ее увеличение в тысячи раз. Основываясь на подобного рода соображениях, С. Аррениус выдвинул гипотезу об активных молекулах, которые обладают энергией, значительно превосходящей среднюю энергию молекул, а потому значительно более реакционноспособных. Вывод уравнения 43, который был применен С. Аррениусом, основан на рассмотрении равновесия между неактивными и активными молекулами. В дальнейшем будет дан вывод этого уравнения, основанный на теории переходного состояния.

Множитель $e^{-E/RT}$ в этом уравнении рассматривается как доля молекул, которые обладают энергией, равной или большей критического значения E , т. е. энергии активации. Рассмотрим сначала вопрос о числе столкновений между молекулами, чтобы выяснить, каково это число и как оно зависит от температуры, то представляет первый вопрос в теории бимолекулярных реакций.

§ 11. Теория молекулярных столкновений и ее применение к бимолекулярным реакциям

Полагая, что бимолекулярная реакция происходит при столкновении двух молекул, обладающих энергией активации, можно записать число активных столкновений, приводящих к реакции, как произведение общего числа столкновений на долю активных молекул, т. е.

$$Z = Z_0 e^{-E/RT} \quad (48)$$

Это выражение дает скорость бимолекулярной реакции при взаимодействии простых молекул, для которых их ориентировка друг относительно друга при столкновении не имеет существенного значения. В противном случае скорость реакции будет ниже даваемой этим выражением. Для учета этого вводит стерический фактор p , величина которого меньше единицы, что дает для скорости реакции выражение:

$$v = p Z_0 e^{-E/RT} \quad (49)$$

Теория молекулярных столкновений позволяет вычислить Z_0 . Для этого вводится представление о среднем диаметре молекулы, которая рассматривается как шарообразная. Средний диаметр можно отождествить с расстоянием между центрами двух одинаковых молекул, когда при их сближении происходит передача энергии от одной молекулы к другой.

Число столкновений выражается через средний свободный пробег молекул от одного столкновения до другого и среднюю скорость молекул. Число столкновений Z_1 , испытываемое какой-либо одной молекулой за 1 сек, равно средней скорости \bar{u} , деленной на величину среднего пробега λ , т. е. $Z_1 = \frac{\bar{u}}{\lambda}$. Чтобы получить

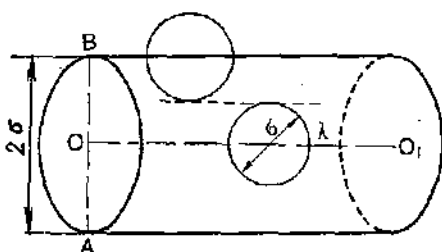


Рис. 88. «Свободный объем» при движении молекулы от соударения до соударения:

$\lambda = \lambda$ — свободный пробег; σ — диаметр молекулы ($AB = 2\sigma$)

молекулы, которое нетрудно понять из рисунка 88. Так как во время свободного пробега молекула не испытывает столкновений, то отсюда следует, что в цилиндрическом объеме с радиусом, равным диаметру молекулы σ , и длиной $\lambda = \lambda$, не содержится центров других молекул. Свободный объем пробега одной молекулы равен, таким образом,

$$V_{св} = \pi \sigma^2 \lambda \quad (51)$$

В среднем на каждую молекулу будет приходиться такой же свободный объем. Объем, занимаемый всеми молекулами, будет тогда равен произведению последнего выражения на N :

$$N \sigma^2 \pi \lambda = 1 \text{ м}^3,$$

откуда:

$$\lambda = \frac{1}{N \pi \sigma^2} \text{ м} \quad (52)$$

Это выражение является приближенным, так как при его выводе предполагалось, что свободный пробег молекулы не зависит от одновременно происходящего движения других молекул. Более точный вывод, при котором учитывается взаимное влияние движения различных молекул на их свободный пробег, приводит к выражению, отличающемуся множителем $\frac{1}{\sqrt{2}}$:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi N \sigma^2} \quad (53)$$

Число молекул N в этом выражении можно исключить с помощью уравнения идеальных газов:

$$pV = nRT = NkT,$$

где k — постоянная Больцмана. Так как выше принято, что $V = 1 \text{ м}^3$, то

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 p} \quad (54)$$

число столкновений всех N молекул, находящихся в 1 м^3 , указанное отношение необходимо умножить на N и разделить на два, так как в каждом столкновении участвуют две молекулы:

$$Z_N = \frac{1}{2} N \frac{\bar{u}}{\lambda} \quad (50)$$

Введем также понятие свободного объема пробега

В главе I приведено выражение для средней квадратичной скорости молекул. Здесь необходима просто средняя скорость:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (55)$$

где m — масса одной молекулы. Подставляя выражение длины свободного пробега (53) и средней скорости молекул в уравнение (50), находим для числа бинарных столкновений между молекулами в газе:

$$Z_N = 2^{-1/2} N^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{m}} \quad (56)$$

Это выражение дает число столкновений между одинаковыми молекулами.

Если в объеме газа находятся два сорта молекул, то число столкновений между различными молекулами будет даваться следующим выражением:

$$Z_{AB} = N_A N_B \sigma_{\text{ср}}^2 \left(\frac{8\pi kT}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (57)$$

где $\sigma_{\text{ср}} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B)$ — средний диаметр молекул A и B, а μ — приведенная масса молекул:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Для практических расчетов формулу для числа столкновений удобно выразить через молекулярные веса вместо масс молекул:

$$Z_{AB} = N_A N_B \sigma_{\text{ср}}^2 \left\{ \frac{(M_A + M_B) 8\pi RT}{M_A M_B} \right\}^{1/2} \quad (58)$$

Число столкновений, даваемое этой формулой, очень велико. Так, число столкновений между H_2 и J_2 при 700 K и давлениях каждого компонента 1 бар (т. е. 10^5 н.м^{-2}) равно $\sim 10^{35}$ столкн. $\text{м}^{-3} \cdot \text{сек}^{-1}$. Число молекул как J_2 , так и H_2 в указанных условиях составляет $\sim 10^{25}$. Отсюда следует, что в секунду каждая молекула H_2 (J_2) соударяется с молекулами J_2 (H_2) $10^{35} : 10^{25} = 10^{10}$ раз. Если бы каждое столкновение молекул иода и водорода приводило к реакции, то для практически полного превращения их в йодоводород потребовалось бы время порядка 10^{-10} сек. Аналогичное заключение можно сделать и относительно других бимолекулярных реакций.

Опыт же показывает, что время половины реакции для большинства бимолекулярных реакций составляет в зависимости от температуры и концентрации минуты, часы и сутки. Это расхождение результатов вычислений с опытом обусловлено тем, что мо-

лекулы реагируют не при каждом соударении, а только когда сталкивающиеся молекулы обладают достаточной энергией. Умножая число молекулярных столкновений на $e^{-\frac{E}{RT}}$, дающее долю активных молекул, находим скорость бимолекулярных реакций между молекулами несложного строения:

$$v_N = -\frac{dN_A}{dt} = -\frac{dN_B}{dt} = N_A N_B \sigma_{\text{ср}}^2 \left\{ \frac{(M_A + M_B) 8\pi RT}{M_A M_B} \right\}^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}} \frac{\text{молек.}}{\text{м}^3 \cdot \text{сек}} \quad (59)$$

Соответствующее выражение для константы скорости имеет вид:

$$K_2 = 6,023 \cdot 10^{23} \sigma_{\text{ср}}^2 \left\{ \frac{(M_A + M_B) 8\pi RT}{M_A \cdot M_B} \right\}^{1/2} e^{-E/RT} \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} \quad (60)$$

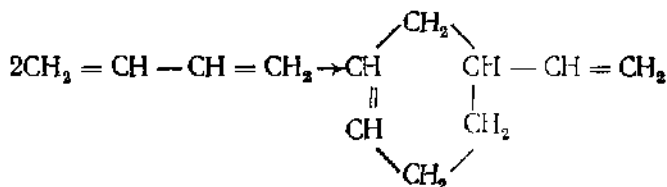
Подставляя значения $\sigma_{\text{ср}}$, M_{H_2} , M_{O} и принимая $T = 700$ К, находим K_2 для реакции между водородом и озоном:

$$K_2 = 6,023 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{2,2 + 4,6}{2} \cdot 10^{-10} \right)^2 \left\{ \frac{(254 + 2) \cdot 8\pi \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 700}{254 \cdot 2} \right\}^{1/2} \times \\ \times e^{-E/RT} = 6,0 \cdot 10^8 e^{-E/RT} \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

М. Боденштейн и Линде дают для этой реакции $E = 167 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$, следовательно, константа скорости равна:

$$K_2 = 6,0 \cdot 10^8 \cdot e^{\frac{167000}{8,31 \cdot 700}} = 6 \cdot 10^8 \cdot 10^{-12,5} = 6 \cdot 0,34 \cdot 10^{-4} = \\ = 2 \cdot 10^{-4} \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1} = 0,2 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$$

Экспериментальная величина K_2 по Боденштейну равна $0,64 \times 10^{-4} \text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, т. е. в три раза меньше. Учитывая возможные неточности в значениях молекулярных диаметров, а особенно в величине энергии активации, результаты расчета следует рассматривать как подтверждающие правильность теории молекулярных столкновений. Однако такое согласие между опытом и результатами вычислений было найдено лишь для немногих реакций. Для большинства же бимолекулярных реакций были обнаружены расхождения, которые показывают, что опытные значения константы скорости во много раз меньше вычисленных. Так, для димеризации бутадиена в винилциклогексен

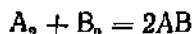


константа бимолекулярной реакции, найденная на опыте, меньше вычисленной по формуле (60) в $3 \cdot 10^4$ раз, а стерический множитель равен $3 \cdot 10^{-5}$. Для присоединения хлористого водорода к изобутену стерический множитель еще меньше, а именно 10^{-6} . Эти факты показывают, что даже при наличии достаточной энергии у сталкивающихся молекул еще не каждое столкновение оказывается результативным. Для осуществления реакции требуется еще соответствующая ориентировка реагирующих молекул, что эмпирически учитывается введением в уравнение скорости стерического множителя p (уравнение 49).

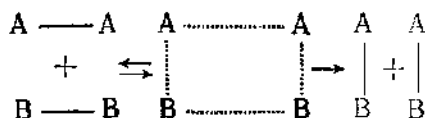
§ 12. Теория переходного состояния или активного комплекса

Более совершенной является теория переходного состояния, или активного комплекса. В этой теории в качестве условия реакции между двумя молекулами рассматривается не столкновение двух молекул, а образование ими непрочного промежуточного комплекса, что позволяет учесть необходимость определенной ориентации реагирующих молекул. Промежуточный комплекс, если не считать его крайне малой устойчивости, подобен обычным молекулам, атомы занимают в нем строго определенное положение, чем обеспечивается требуемая для реакции ориентировка исходных молекул.

Рассмотрим с точки зрения теории переходного комплекса реакцию между молекулами A_2 и B_2 :

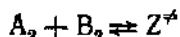


Активный комплекс может распадаться как на молекулы продукта, так и исходных соединений, что иллюстрируется схемой:



Активный комплекс

На рисунке 89 изображено изменение энергии реагирующих молекул в ходе реакции. По оси абсцисс отложена «реакционная координата», характеризующая продвижение системы по пути реакции. Как видно, энергия переходного комплекса выше энергии исходных веществ на величину ΔE_0 , которая представляет собой энергию активации. Согласно теории переходного комплекса между исходными веществами и комплексом существует равновесие:



Это равновесие характеризуется константой равновесия:

$$K^\ddagger = \frac{[Z^\ddagger]}{[A_2][B_2]}, \quad (61)$$

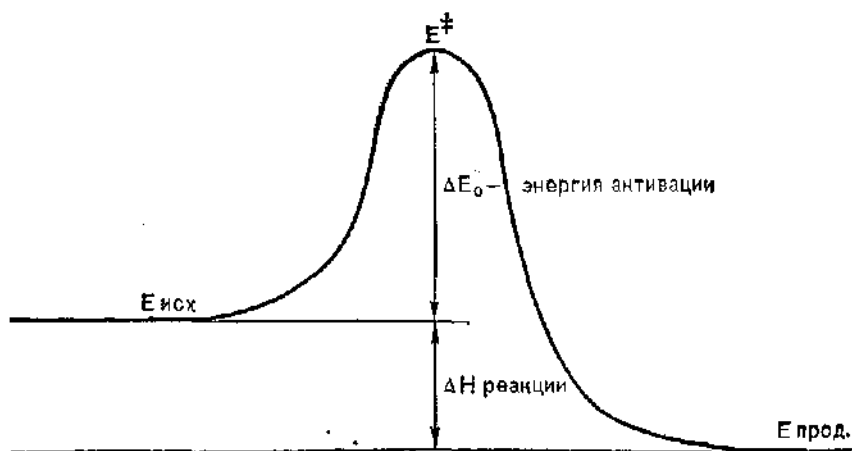


Рис. 89. Энергия переходного состояния

которая связана со свободной энергией образования переходного состояния уравнением:

$$\Delta G_0^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger, \quad (62)$$

или

$$K^\ddagger = e^{-\Delta G_0^\ddagger / RT} \quad (63)$$

Так как

$$\Delta G_0^\ddagger = \Delta H_0^\ddagger - T\Delta S_0^\ddagger, \quad (64)$$

то константа равновесия принимает форму:

$$K^\ddagger = e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\Delta H_0^\ddagger / RT}, \quad (65)$$

где ΔH_0^\ddagger — энтальпия, а ΔS_0^\ddagger — энтропия образования переходного комплекса.

Сопоставляя уравнения 61 и 65, находим для концентрации переходного комплекса:

$$[Z^\ddagger] = K^\ddagger [A_2][B_2] = e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}} [A_2][B_2] \quad (66)$$

Скорость образования конечного продукта АВ можно выразить теперь двояким образом. Во-первых, как скорость бимолекулярной реакции:

$$\frac{d}{dt} [AB] = K_2 [A_2][B_2], \quad (67)$$

а во-вторых, как скорость разложения переходного комплекса:

$$\frac{d}{dt}[AB] = \kappa^*[Z^*] = \kappa^* e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}} [A_2][B_2], \quad (68)$$

где κ^* — константа скорости распада переходного комплекса. Из (67) и (68) получаем:

$$K_2 = \kappa^* e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}} \quad (69)$$

Для того чтобы получить окончательное выражение для константы скорости бимолекулярной реакции, необходимо знать константу скорости распада переходного комплекса.

Полагают, что константа скорости распада активированного комплекса равна частоте колебаний разрывающейся «критической» связи в комплексе, $\kappa^* = \nu^*$, откуда

$$K_2 = \nu^* e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}} \quad (70)$$

Подробная теория дает для этой частоты, а вместе с тем и для константы распада переходного комплекса величину $\kappa^* = \frac{kT}{h}$ (где k — константа Больцмана, а h — константа Планка), подставляя которую в последнее уравнение, получаем:

$$K_2 = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}} \quad (71)$$

Логарифмируя обе части этого уравнения находим:

$$\ln K_2 = \ln \frac{kT}{h} + \frac{\Delta S_0^\ddagger}{T} - \frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT} \quad (72)$$

В то же время по уравнению Аррениуса:

$$\ln K_2 = \ln A - \frac{E}{RT}, \quad (73)$$

откуда

$$A = \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}, \quad E = \Delta H_0^\ddagger \quad (74)$$

Значение уравнения (71) состоит в том, что оно объясняет причины существования низких величин предэкспоненциального множителя, которые нельзя было понять на основе теории молекуляр-

ных столкновений. Действительно, из (74) следует, что величина предэкспоненциального множителя зависит от энтропии образования переходного комплекса. Так как образование одной частицы переходного комплекса из двух реагирующих молекул сопровож-

дается уменьшением энтропии, то $\Delta S < 0$, а множитель $e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} < 1$. Если, например, $\Delta S_0^\ddagger = -20$ энтропийных единиц (Клаузиусов),

то $e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} = e^{-10} = 10^{-4,3}$, что делает понятным появление малых стерических множителей ρ в экспериментально найденных выражениях типа (49).

§ 13. Кинетика сложных реакций

Кинетика последовательных реакций. Простейшим примером кинетики сложных реакций являются реакции из двух последовательных мономолекулярных стадий:



где В — промежуточный продукт.

Рассмотрим кинетику этой двухстадийной последовательной реакции.

Введем начальные условия для концентраций:

$[A]_0 = a$, $[B]_0 = 0$, $[C]_0 = 0$, а для текущих концентраций примем следующие обозначения: $[A] = (a - x)$, где x — уменьшение $[A]$ за время t , $[B] = y$ и $[C] = z$. Очевидно, что $(a - x) + y + z = a$, откуда

$$z = (x - y) \quad (76)$$

Таким образом, достаточно найти выражения для x и y , чтобы получить и концентрацию продукта z . Для скоростей исчезновения А и образования В справедливы соотношения:

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = K_1(a-x), \quad \frac{dy}{dt} = K_1(a-x) - K_2y \quad (77)$$

Первая стадия описывается дифференциальным уравнением необратимой реакции первого порядка и для нее справедливы ранее найденные уравнения:

$$(a - x) = [A] = ae^{-K_1 t}, \quad x = a(1 - e^{-K_1 t}) \quad (78)$$

Подставляя формулу для $(a - x)$ в выражение для y (77), находим:

$$\frac{dy}{dt} + K_2 y = K_1 a e^{-K_1 t} \quad (79)$$

Решение дифференциального уравнения (79) приводит к выражению:

$$y = \frac{K_1 a}{(K_2 - K_1)} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}) \quad (80)$$

Концентрацию конечного продукта z получаем, подставляя x из (78) и y из (80) в (76). После преобразования находим:

$$z = \frac{K_1 K_2 a}{(K_2 - K_1)} \left\{ \frac{(1 - e^{-K_1 t})}{K_1} - \frac{(1 - e^{-K_2 t})}{K_2} \right\} \quad (81)$$

На рисунке 90 представлены кривые изменения концентраций

$[A] = (a - x)$, $[B] = y$ и $[C] = z$ во времени. Кривая A дает уменьшение концентрации исходного вещества по уравнению первого порядка. Кривая B показывает, что концентрация промежуточного продукта сначала увеличивается, достигает максимального значения, а затем уменьшается, поскольку скорость его превращения в конечный продукт вначале меньше, а затем становится больше скорости его образования из исходного вещества. Максимуму на кривой B отвечает равенство этих двух скоростей. В соответствии с этим в максимуме справедливо соотношение:

$$\frac{dy}{dt} = K_1(a - x_m) - K_2 y_m = 0, \quad (82)$$

$$K_1(a - x_m) - K_2 y_m = 0, \quad (83)$$

где индекс m означает, что концентрация относится к моменту достижения наибольшей своей величины. Дифференцируя (80) и учитывая 82, находим:

$$K_1 e^{-K_1 t_m} = K_2 e^{-K_2 t_m}, \text{ или } t_m = \frac{\ln(K_2/K_1)}{K_2 - K_1}, \quad (84)$$

а подставляя t_m в выражение для y , получаем:

$$y_m = a \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^{-\frac{K_1}{K_2 - K_1}} \quad (85)$$

Выведенными уравнениями описывается, например, кинетика гидролиза диэтилового эфира янтарной кислоты:

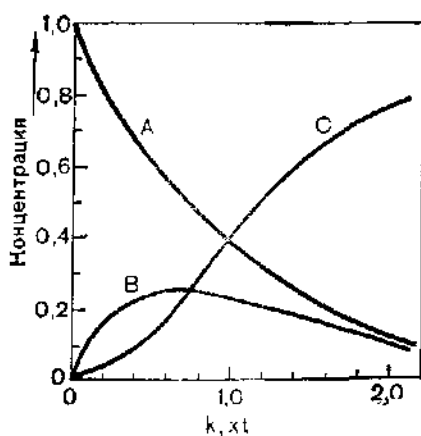
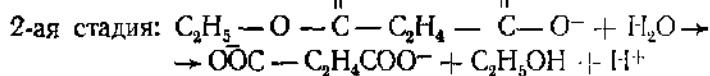
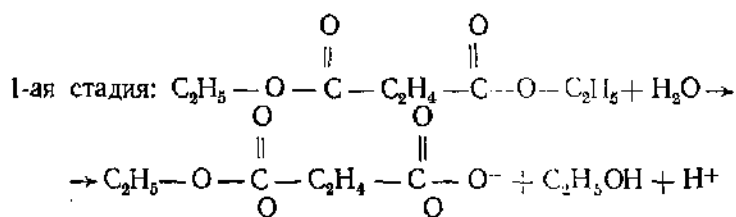


Рис. 90. Сложная реакция из двух последовательных стадий 1-го порядка



Принцип стационарного состояния. Значение выведенных уравнений для кинетики последовательных реакций шире, чем только применение их для описания кинетики отдельных реакций, так как они позволяют обосновать принцип или метод стационарного состояния, широко используемый при рассмотрении кинетики сложных реакций.

Решение дифференциальных уравнений кинетики сложных реакций других типов, чем выше рассмотренное, связано с рядом трудностей. Поэтому были созданы методы нахождения приближенных решений, важнейшим из которых является метод стационарных состояний. Обоснование этого метода мы дадим на основе рассмотрения точного и приближенного решений для необратимых последовательных реакций из двух стадий.

Положим, что в уравнениях предыдущего параграфа $K_2 \gg K_1$, что означает, что промежуточный продукт обладает высокой реакционной способностью и, следовательно, весьма неустойчив, так что он может накапливаться в реакционной системе лишь в небольших количествах. При этом условии, начиная с некоторого момента времени t , становится справедливым неравенство $e^{-K_2 t} \ll e^{-K_1 t}$ и уравнение 80 переходит в следующее:

$$y = [\text{B}] = \frac{K_1}{K_2} a e^{-K_1 t} = \frac{K_1}{K_2} (a - x) \approx \frac{K_1}{K_2} [\text{A}], \quad (86)$$

отсюда

$$[\text{B}]/[\text{A}] = \frac{K_1}{K_2} = \tau_2/\tau_1, \quad (87)$$

где τ_1 и τ_2 — время половины первой и соответственно второй стадий реакции.

При таком соотношении концентраций состояние называется установившимся или стационарным. Промежуточный продукт в этом состоянии присутствует в тем меньшей концентрации, чем больше K_2 . Аналогичное положение мы встречаем в радиоактивных рядах, где количества накапливающихся «дочерних» элементов обратно пропорциональны полупериодам их распада. Термин «полупериод распада» означает то же самое, что и термин «время половины реакции». Так, количество радия, накапливающегося в урановых минералах, относится к количеству

урана, как $1622 : 4,5 \cdot 10^9 = 3,6 \cdot 10^{-6}$ моль Ra/моль U, где 1622 и $4,5 \cdot 10^9$ — периоды полураспада этих элементов в годах.

Из 87 следует, что в стационарном состоянии:

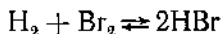
$$\frac{d[B]}{dt} = K_1[A] - K_2[B] = 0 \text{ и } [B] \approx \text{const}, \quad (88)$$

т. е. что скорость изменения концентрации промежуточного продукта с высокой реакционной способностью в условиях стационарного состояния равна нулю, а концентрация практически постоянна.

Важно, что соотношение (88) можно распространить на другие сложные реакции, протекающие с образованием свободных атомов и радикалов, кинетику которых не удастся описать точными уравнениями.

Для иллюстрации применения метода стационарного состояния рассмотрим кинетику образования бромоводорода из элементов.

Кинетика синтеза HBr из элементов. Понятие о цепных реакциях. Образование HBr из элементов протекает по стехиометрическому уравнению:



Это уравнение, казалось бы, дает основание полагать, что синтез HBr будет реакцией второго порядка. Однако М. Боденштейном и С. К. Линдом было установлено, что скорость образования HBr описывается значительно более сложным уравнением, а именно:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{K[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{m + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}} \quad (89)$$

В этом уравнении K и m — постоянные, причем K зависит, а m практически не зависит от температуры. Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости k , равна $168 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Уравнение 89 можно вывести, применив метод стационарного состояния к совокупности следующих элементарных реакций, составляющих механизм образования бромоводорода:

- | | |
|--|--------------------------|
| 1. $\text{Br}_2 \xrightarrow{K_1} 2\text{Br}$ | Иницирование, v_1 |
| 2. $\text{Br} + \text{H}_2 \xrightarrow{K_2} \text{HBr} + \text{H}$ | Рост цепи, v_2 и v_3 |
| 3. $\text{H} + \text{Br}_2 \xrightarrow{K_3} \text{HBr} + \text{Br}$ | |
| 4. $\text{H} + \text{HBr} \xrightarrow{K_4} \text{H}_2 + \text{Br}$ | Перенос цепи, v_4 |
| 5. $\text{Br} + \text{Br} \xrightarrow{K_5} \text{Br}_2$ | Обрыв цепи, v_5 |

В этой схеме механизма реакции иницирование представляет термическую диссоциацию молекулы брома на атомы. Стадии 2 и 3

являются собственно цепным процессом, составляя вместе звено цепи. Их повторение, одна за другой, происходит до тех пор, пока атом брома, регенерируемый в стадиях 3 и 4, не вступит в реакцию с другим атомом брома (стадия 5), в результате чего реакционная цепь обрывается.

Стадия 4, в которой продукт реакции — HBr — не образуется, называется переносом цепи.

Применим к этому механизму принцип стационарного состояния, т. е. положим, что скорость образования как атомов брома, так и атомов водорода в установившемся состоянии равна нулю:

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2K_1[\text{Br}_2] - K_2[\text{Br}][\text{H}_2] + K_3[\text{H}][\text{Br}_2] + K_4[\text{H}][\text{HBr}] - K_5[\text{Br}]^2 = 0 \quad (90)$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = K_2[\text{Br}][\text{H}_2] - K_3[\text{H}][\text{Br}_2] - K_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0 \quad (91)$$

Складывая эти два уравнения, получаем:

$$2K_1[\text{Br}_2] - K_5[\text{Br}]^2 \text{ или } [\text{Br}] = \left\{ \frac{2K_1[\text{Br}_2]}{K_5} \right\}^{1/2} \quad (92)$$

Из (91) находим выражение для концентрации атомов водорода:

$$[\text{H}] = \frac{K_2[\text{H}_2][\text{Br}]}{K_3[\text{Br}_2] + K_4[\text{HBr}]} \quad (93)$$

Определив таким образом концентрации атомов через концентрации исходных веществ и продуктов реакции, мы можем подставить их в выражение для скорости образования HBr :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = (v_2 + v_3 - v_4) = K_2[\text{Br}][\text{H}_2] + K_3[\text{H}][\text{Br}_2] - K_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (94)$$

Подставляя в это уравнение найденное выражение для концентрации атомов водорода, получаем:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2K_2K_1[\text{H}_2][\text{Br}_2][\text{Br}]}{K_3[\text{Br}_2] + K_4[\text{HBr}]} \quad (95)$$

Но концентрация атомов $[\text{Br}]$ дается формулой (92), используя которую, получаем:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = 2 \left(\frac{2K_1}{K_5} \right)^{1/2} K_2K_4 \frac{[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{3/2}}{K_3[\text{Br}_2] + K_4[\text{HBr}]} \quad (96)$$

Разделив теперь числитель и знаменатель на $K_4[\text{Br}_2]$ и вводя сокращенные обозначения для постоянных коэффициентов, приходим к выражению:

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{K[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{m + \frac{[\text{HBr}]}{[\text{Br}_2]}}$$

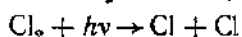
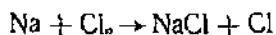
где $K = 2 \left(\frac{2K_1}{K_3} \right)^{1/2} \cdot \frac{K_2 \cdot K_3}{K_4}$, а $m = \frac{K_3}{K_4}$.

Это выражение совпадает с экспериментально найденной формулой (89). Таким образом, метод стационарных состояний приводит к результату, согласующемуся с экспериментом.

§ 14. Цепные реакции

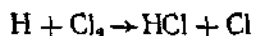
Примером типичной цепной реакции может служить образование хлороводорода из хлора и водорода. Смесь этих двух газов может храниться в темноте в течение длительного времени без заметных изменений. Однако если внести в эту смесь небольшой кусочек металлического натрия или осветить ненадолго ярким лучом света, то происходит быстрая, почти мгновенная реакция, носящая характер взрыва. Действие натрия или света отличается от каталитического, так как в результате реакции натрий превращается в хлорид натрия и не может быть использован вторично, а иницирование (или возбуждение) реакции возможно только светом, который поглощается молекулами хлора. Натрий и свет возбуждают цепную реакцию, состоящую из последовательности большого числа элементарных реакций, в каждой из которых заново образуется свободный атом. В других цепных реакциях, кроме атомов, промежуточными частицами могут быть свободные радикалы, ионы и возбужденные молекулы с большой реакционной способностью, которые в виду большого содержания энергии не требуют активации.

Атомы хлора в реакции образования HCl возникают в результате процессов:



За любой из этих реакций следует взаимодействие атома Cl с молекулой H₂: $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$

В результате образуется молекула продукта — HCl и атом H, который в следующей элементарной стадии реагирует с молекулой Cl₂:



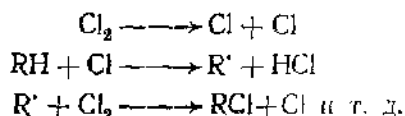
В этой реакции атом Cl регенерируется. Эти две элементарные стадии составляют «звено» цепной реакции.

Важной характеристикой цепных реакций является «длина цепи». Этим термином обозначают число звеньев цепной реакции, следующих за первоначальным актом образования реакционно-способной частицы. Впервые термин «цепные реакции» ввел М. Боденштейн (1913), который показал, что на каждый поглощенный квант света в смеси водорода и хлора образуется до 10⁶ молекул

HCl. В реакции синтеза HBr, рассмотренного выше, длина цепи значительно меньше, составляя всего несколько десятков звеньев.

Основные особенности цепных реакций были установлены, однако, до М. Боденштейна Н. А. Шиловым (1905), который описал их как сопряженные самоиндуктивные реакции, общая схема которых соответствует современным представлениям о цепных реакциях.

По цепному механизму протекает также хлорирование углеводородов, имеющее промышленное значение. Его механизм представляется следующими уравнениями:



Точка у радикала R' указывает на присутствие неспаренного электрона.

К цепным процессам принадлежат также многочисленные реакции органических веществ. Так, окисление ненасыщенных углеводородов в нефти и нефтепродуктах с образованием смол, пищевых жиров и масел, сопровождающееся их прогорканием, являются цепными процессами.

§ 15. Свободные радикалы

Для доказательства цепного механизма химических реакций важно было подтверждение существования свободных радикалов независимыми методами.

Первым методом экспериментального доказательства существования свободных радикалов был метод Ф. Панета, основанный на выделении продуктов взаимодействия свободных радикалов с металлами. На рисунке 91 изображена схема установки, служащей для обнаружения свободных радикалов по методу Панета. Основная часть установки — кварцевая трубка, левая и правая части которой могут поочередно нагреваться до $600 - 800^\circ\text{C}$ с помощью подвижной электрической печи.

В кварцевой трубке (рис. 91) имеется углубление, в которое помещается небольшое количество металла, например свинца. Надвигая на эту часть трубки электрическую печь и нагревая ее до температуры испарения металла при одновременной откачке вакуумнасосом до $1 - 5 \cdot 10^2 \text{ н/м}^2$, на стенках этой части трубки получают осадок металла в виде зеркала. После нанесения металлического зеркала электрическую печь сдвигают на другую (на рис. 91 правую) часть кварцевой трубки и пропускают через последнюю ток летучего органического вещества, как, например, ацетона или тетраметилсвинца с большой линейной скоростью, например $1 - 10 \text{ м/сек}^{-1}$. Проходя через нагретый участок печи,

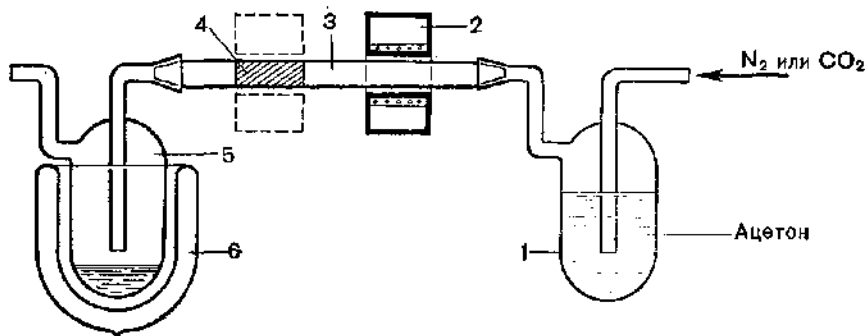
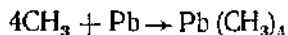


Рис. 91. Метод Панета для обнаружения свободных радикалов:

1 — сосуд с органической жидкостью, разлагающейся на свободные радикалы; 2 — печь; 3 — кварцевая трубка, нагреваемая до 600 — 800° С; 4 — металлическое зеркало; 5 — ловушка для конденсирующихся продуктов; 6 — сосуд Дьюара с жидким азотом

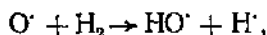
пары органического вещества частично разлагаются с образованием свободных радикалов. Образующаяся смесь проходит над металлическим зеркалом, расположенным теперь в холодной части трубки. Свободные радикалы, образовавшиеся в горячей части трубки, реагируют с металлическим зеркалом, образуя летучие продукты, которые улавливаются в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Собранные таким образом продукты анализируются. В настоящее время удобным методом для такого анализа является газохроматографический. При пропускании через установку Панета органического вещества, образующего при термическом разложении свободные радикалы, в продуктах обнаруживают металлоорганические соединения. Так, например, при пропускании ацетона обнаруживают тетраметилсвинец, образующийся в результате реакции:



Для открытия свободных радикалов служат и некоторые физические методы. Важнейшим из них является метод электроноспинного резонанса (метод ЭСР), представляющий собой частный случай электронопарамагнитного резонанса (метод ЭПР). Так как свободные радикалы образуются в результате разрыва химической связи, в образовании которой участвуют два электрона с противоположно направленными спинами, то при разрыве связи у каждого из ранее связанных атомов остается по одному неспаренному электрону, спин которого не компенсирован противоположно направленным спином другого электрона $\text{R} : \text{R} \rightarrow \text{R} \cdot + \text{R} \cdot$. В результате этого свободный радикал приобретает магнитные свойства (спиновый парамагнетизм), который может быть обнаружен приборами, называемыми спектрометрами электронопарамагнитного резонанса. Метод ЭСР или ЭПР многократно применялся для открытия свободных радикалов в жидких и твердых системах.

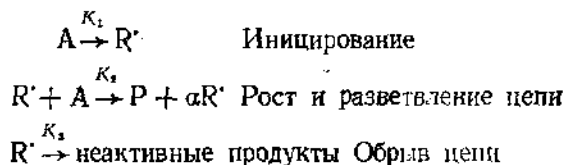
§ 16. Разветвленные цепные реакции

В примерах цепных реакций, рассмотренных до сих пор, во всех элементарных стадиях роста цепи вместо исчезающего свободного радикала появляется только один новый радикал того же или другого типа. Таким образом, в процессе развития цепного процесса число свободных радикалов могло увеличиваться только за счет процесса иницирования. Процессы, в которых происходит увеличение числа свободных радикалов независимо от процесса иницирования, принадлежат к классу разветвленных цепных реакций. Их теория разработана академиком Н. Н. Семеновым и его школой. Примером разветвления реакционной цепи является взаимодействие атома кислорода с молекулой водорода:



которое представляет одну из элементарных стадий в процессе горения водорода.

Рассмотрим кинетику цепных разветвленных реакций в общем виде. Среднее число свободных радикалов, возникающих в разветвленных цепных процессах, вместо исчезающих, обязательно больше 1. Обозначим среднее число свободных радикалов, появляющихся вместо одного исчезнувшего, через $\alpha > 1$. Тогда схему механизма разветвленного цепного процесса в общем виде можно представить в следующем виде:



Применение принципа стационарности приводит к выражению:

$$\frac{d[\text{R}^\cdot]}{dt} = K_1[\text{A}] - K_2[\text{R}^\cdot][\text{A}] + \alpha K_2[\text{R}^\cdot][\text{A}] - K_3[\text{R}^\cdot] = 0, \quad (97)$$

откуда получаем:

$$[\text{R}^\cdot] = \frac{K_1[\text{A}]}{K_2[\text{A}](1 - \alpha) + K_3} \quad (98)$$

Этому выражению можно придать более общую форму, если учесть следующее. Обрыв цепей может происходить как в объеме реакционного сосуда, так и на поверхности последнего. Кроме того, обрыв может зависеть от ряда факторов, как форма и объем сосуда, присутствие примесей в газе и др. Поэтому K_3 следует заменить на сумму двух, вообще зависящих от условий опыта, величин: $f_v + f_s$, где f_v характеризует скорость обрыва в объеме, а f_s — скорость обрыва на поверхности. Точно так же скорость иницирования и скорость роста цепи могут зависеть от ряда факторов, а не только от концентрации исходного вещества $[\text{A}]$. В соответст-

вни с этим заменяем $K_1 [A]$ на f_A , а $K_2 [A]$ на f'_A . Вводя эти функции, мы учитываем возможность влияния на скорость иницирования и на скорость роста и разветвления цепей ряда других факторов. В результате выражение для концентрации радикалов принимает следующий вид:

$$[R'] = \frac{f_A}{f'_A (1 - \alpha) + f_s + f_v} \quad (99)$$

Для разветвленных цепных реакций $\alpha > 1$ и, следовательно, первое слагаемое в знаменателе последнего выражения отрицательно. В условиях, когда разветвление настолько велико, что абсолютная величина $f'_A (1 - \alpha)$ сравнивается с суммой двух других членов, т. е. с $(f_s + f_v)$, знаменатель становится равным нулю, а концентрация свободных радикалов стремится к бесконечности:

$$[R'] \rightarrow \frac{f_A}{0} \rightarrow \infty$$

Фактически, конечно, в этих условиях принцип стационарного состояния больше уже неприменим, концентрация свободных радикалов не остается постоянной, а непрерывно увеличивается с ходом реакции. Скорость образования продукта реакции P пропорциональна концентрации свободных радикалов R' и длине цепи l , следовательно,

$$v = \frac{K l f_A}{f'_A (1 - \alpha) + f_s + f_v} \quad (100)$$

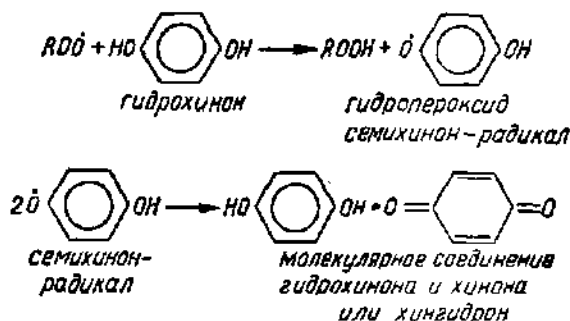
Из вышесказанного следует, что скорость может стать настолько большой, что реакция приобретает характер взрыва. Взрыв этого рода носит название *цепного*.

Цепной взрыв нельзя предотвратить мерами, направленными на поддержание постоянной температуры реагирующей системы, так как резкое увеличение концентрации радикалов не связано здесь с повышением температуры. От цепного взрыва следует отличать тепловой взрыв, который может происходить при недостаточном отводе теплоты от системы, в которой происходит экзотермическая реакция. В отличие от цепного тепловой взрыв может быть предотвращен путем поддержания температуры системы постоянной.

Ингибиторы цепных реакций. Вещества, реагирующие со свободными радикалами, превращая их в неактивные продукты, получили название ингибиторов цепных процессов. Ингибирование имеет большое практическое значение для предотвращения самопроизвольного цепного автоокисления нефти и терпеновых продуктов, ряда пищевых продуктов, как например растительных масел. Ингибиторы автоокисления в настоящее время вводятся во многие высокомолекулярные продукты: каучуки и пластмассы

для предотвращения старения последних. Старение высокомолекулярных продуктов, проявляющееся в снижении их физико-механических и других свойств, в значительной мере обусловлено автоокислением этих материалов, которое хотя и медленно, но неизменно происходит в ходе их эксплуатации и хранения.

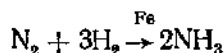
Ингибирующими свойствами обладают, например, окси- и аминоксариоматические соединения. Типичным ингибитором является гидрохинон, ингибирующее действие которого, как и других ингибиторов, основано на способности взаимодействовать со свободными радикалами, превращая их в соединения, неспособные к дальнейшему продолжению реакционной цепи. Гидрохинон реагирует с пероксидными радикалами с образованием семихинонрадикала, который обладает значительно меньшей активностью и быстро диспропорционирует на гидрохинон и хинон:



§ 17. Катализ

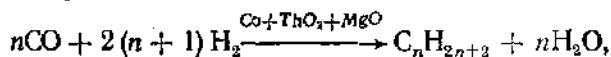
Термин «катализ» часто применяется ко всем тем случаям, когда реакция в результате добавки какого-либо вещества, не входящего ни в исходные, ни в конечные продукты, происходит со значительно большей скоростью, чем в отсутствие этого вещества.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе. В гетерогенном катализе катализатор составляет отдельную, твердую фазу. Большое промышленное значение имеют газовые реакции на твердых катализаторах, как например синтез аммиака из водорода и азота на железных катализаторах, содержащих добавки оксидов некоторых металлов:

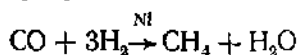


Катализатор может ускорять реакцию только в направлении достижения равновесия. Например, синтез аммиака при 500°C и 300 атм давления может происходить только до содержания аммиака не более 25,8%, что соответствует равновесию при соотношении $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$. Другой особенностью катализаторов является то, что они ускоряют также и обратную реакцию.

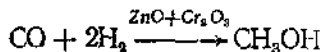
В системах из веществ, которые могут реагировать с образованием различных продуктов, введение катализатора часто способствует протеканию преимущественно или даже исключительно только одной из возможных реакций. Так, на катализаторе из кобальта и окислов тория и магния, нанесенных на кизельгур (ископаемые остатки скелетов диатомовых водорослей и других микроорганизмов), оксид углерода (II) и водород реагируют с образованием углеводородов:



где n достигает 6,7 и больших значений. В то же время на никелевом катализаторе образуется исключительно метан:



На специально приготовленном цинко-хромовом катализаторе те же исходные вещества образуют только метанол:



Все три реакции термодинамически возможны, однако для осуществления каждой из них требуется свой, специально подобранный катализатор. Эта способность катализатора ускорять только одну из числа нескольких возможных реакций носит название **избирательного**, или **селективного**, действия. Избирательность катализаторов имеет большое значение при промышленном осуществлении каталитических процессов.

К особому классу каталитических реакций относятся ферментативные, или энзиматические, реакции, в большом числе происходящие в клетках животных и растительных организмов. Только в печени происходит несколько сот или даже более ферментативных реакций. Ферменты представляют катализаторы биологического происхождения со сложным строением из белковой основы и входящих в их состав соединений кобальта, железа и других металлов.

Действие катализатора основано на образовании между катализатором и хотя бы одним из компонентов реакции промежуточного соединения или продукта, энергии активации образования которого существенно ниже энергии активации некаталитической реакции. На рисунке 92 представлены соотношения между изменениями энергии реагирующих молекул в каталитической и

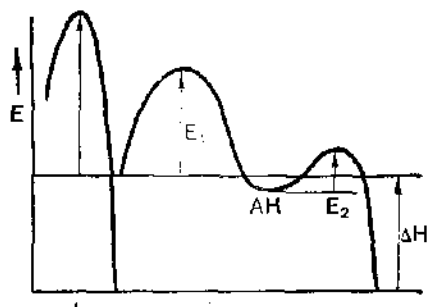
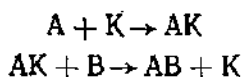


Рис. 92. Энергия активации в каталитической и не каталитической реакциях

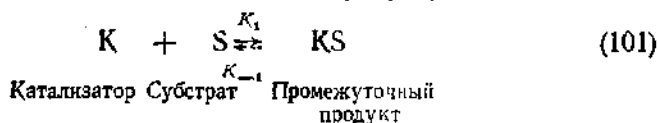
некаталитической реакции. На этом рисунке каждая из двух стадий каталитической реакции



(А и В — компоненты реакции; К — катализатор; АК — промежуточный продукт) требует затраты энергии активации. Однако каждая из этих энергий меньше энергии активации некаталитической реакции.

Гомогенный катализ. Каталитическим действием в гомогенной жидкой или газообразной фазе могут обладать нейтральные молекулы, положительные и отрицательные ионы, координационно построенные комплексы и высокомолекулярные соединения. К последним принадлежат также ферменты.

В гомогенном катализе каталитически активная частица образует промежуточный продукт с молекулой субстрата, т. е. вещества, подвергающегося каталитическому превращению:

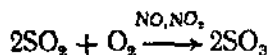


Образование промежуточного продукта может быть при этом как обратимым, так и практически необратимым процессом, что символически изображено в уравнении 101 пунктирной стрелкой для обратной реакции. Промежуточный продукт распадается или реагирует с молекулой другого вещества с регенерацией катализатора:



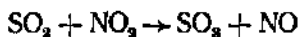
Основное условие повышения скорости в каталитической реакции, как уже указано выше, состоит в более низкой энергии активации в сравнении с некаталитической. Поэтому каталитическое действие будет иметь место только в том случае, если и образование, и дальнейшее превращение промежуточного продукта требуют более низкой энергии активации, чем та же реакция в отсутствие катализатора.

Гомогенный катализ в газовой фазе. Примером гомогенного катализа в газовой фазе, нашедшим применение в химической технологии, может служить процесс окисления оксида серы (IV) SO_2 в оксид серы (VI) или серный ангидрид SO_3 под действием оксидов азота:



Кислород в отсутствие катализаторов практически не окисляет

оксида серы (IV), однако в присутствии NO или NO₂ происходят следующие реакции:



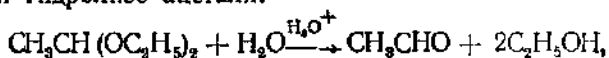
Суммарная реакция $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$.

Этот процесс происходит в свинцовых камерах при производстве серной кислоты по камерному способу и в продукционных башнях при производстве серной кислоты по башенному или нитрозному способу. Вышеприведенный механизм катализа оксидами азота является схематичным в том смысле, что в действительности происходит образование также более сложных промежуточных продуктов, к числу которых относится нитрозил-серная кислота $\text{HSO}_4 \cdot \text{NO}$.

Кислотно-основной катализ в растворах. В водных растворах каталитические реакции очень часто происходят по механизму кислотно-основного взаимодействия, что послужило не только для выяснения механизма каталитического действия кислот и оснований, но и в значительной мере к установлению самих понятий кислоты и основания, введенных Н. И. Бренстедом (гл. VI).

Основная особенность механизма кислотно-основного катализа состоит в том, что он всегда включает как стадию протонирования реагирующей молекулы, происходящего при взаимодействии с кислотой, так и стадию депротонирования, обусловленную взаимодействием с основанием. Поэтому в растворе всегда должны иметься как кислота, так и основание. Роль основания при этом часто играет растворитель.

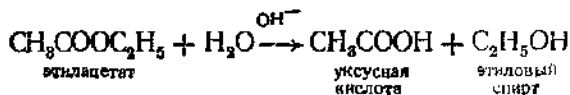
Кислотно-основной катализ обычно происходит в растворе, где одновременно присутствует несколько различных кислот и оснований. Однако в ряде случаев каталитическое действие бывает обусловлено какой-либо одной из пар сопряженных кислоты и основания. Если каталитическая активность принадлежит в основном паре H_3O^+ , H_2O , то говорят о специфическом протонном или гидроксониевом катализе. Такой специфический катализ имеет место при гидролизе ацеталей:



скорость которого строго пропорциональна концентрации ионов водорода:

$$v = K [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$$

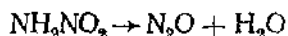
В щелочных растворах скорость гидролиза сложных эфиров пропорциональна концентрации ионов гидроксила, следовательно, здесь имеет место специфический гидроксильный катализ:



$$v = K [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{OH}^-]$$

Под общим кислотно-основным катализом подразумевают реакции, происходящие под действием различных пар частиц: кислота—основание.

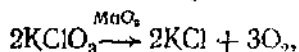
Примером общего кислотно-основного катализа может служить разложение нитрамида в водном растворе, в котором концентрация водородных ионов поддерживается постоянной с помощью буферной смеси из уксусной кислоты и ацетата натрия:



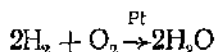
Скорость этой реакции, как показали результаты опытов Н. И. Бренстеда, не зависит прямо ни от $[\text{H}_3\text{O}^+]$, ни от $[\text{CH}_3\text{COOH}]$. Однако если скорость отложить как функцию CH_3COO^- , то получают прямую линию, проходящую через начало координат. Таким образом, скорость, пропорциональна концентрации ацетатионов, представляющих собой основание Бренстеда — Льюиса. Другие основания, как, например, амины, также катализируют эту реакцию.

Гетерогенный катализ. Гетерогенный катализ представляет явление, распространенное в неменьшей мере, чем гомогенный катализ. Каталитическое влияние могут оказывать уже стенки сосудов, в которых хранятся газы, или стенки реакторов, в которых проводятся реакции.

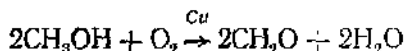
Примеры каталитического действия твердых веществ встречаются при первоначальном изучении неорганической и органической химии. Сюда относится разложение хлората калия под каталитическим действием оксида марганца (IV):



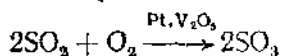
используемое для получения кислорода. Другим примером может служить катализ образования воды из смеси водорода и кислорода под действием губчатой платины:



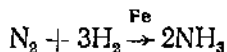
В органической химии часто демонстрируется каталитическое окисление метанола в формальдегид под действием меди:



Гетерогенный катализ имеет исключительно большое значение в современной химической промышленности. По некоторым оценкам до 70% химических продуктов производится с использованием гетерогенно-каталитических процессов. Миллионы тонн серной кислоты производится в настоящее время с применением каталитического окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI) на платиновых и ванадиевых катализаторах:

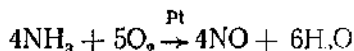


В основе производства азотных удобрений лежит уже упоминавшийся выше синтез аммиака из водорода и азота

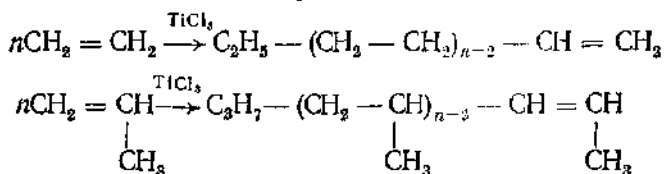


Катализатором в этом процессе, проводимом при давлении 300 — 350 атм и температуре 470 — 530 °С, служит железо, в которое в качестве «промоторов», о роли которых будет сказано ниже, введены оксиды алюминия и калия или других металлов.

Окисление аммиака в оксиды азота — процесс, применяемый в производстве азотной кислоты, — осуществляется на платиновом катализаторе:



Гетерогенно-каталитическим процессом является также полимеризация этилена в полиэтилен и пропилена в полипропилен:



Катализатором является здесь твердый хлорид титана (III) с добавками алюмоорганических соединений, AlR_3 .

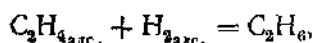
Сотни миллионов тонн нефти перерабатываются в бензин и другие продукты с помощью каталитического крекинга, где катализатором служат алюмосиликаты.

Техническое значение гетерогенного катализа вызвало большое число исследований, направленных на выяснение механизма их действия, а вместе с тем на создание новых более эффективных катализаторов. Одна из простейших установок, на которых проводят исследования твердых катализаторов, показана на рисунке 93.

В настоящее время считается твердо установленным, что каталитическое действие твердых веществ происходит через стадию химического взаимодействия реагирующих веществ или субстрата с поверхностью катализатора или отдельными ее участками, получившими название **активных центров**. Это взаимодействие можно рассматривать как хемосорбцию, отличающуюся тем, что хемосорбированные молекулы подвергаются превращению или сами по себе или же в результате взаимодействия с другими, также хемосорбированными молекулами. В некоторых случаях каталитическая реакция может происходить в результате соударений молекул из газовой фазы с хемосорбированными молекулами.

Так как гетерогенно-каталитические реакции происходят между адсорбированными молекулами, то в уравнение скорости таких реакций входят поверхностные концентрации реагирующих веществ. Так, например, гидрирование этилена на медном катализаторе

проходит между адсорбированными молекулами этилена и водорода:



а скорость этой реакции пропорциональна произведению поверхностных концентраций:

$$v = K [C_2H_4]_{\text{адс}} [H_2]_{\text{адс}}$$

Дисперсность твердых катализаторов. Важнейшим условием высокой активности катализатора является большая удельная поверхность. Величина поверхности катализатора связана с величиной его частиц, поэтому о величине поверхности можно судить не только путем прямого измерения ее величины по адсорбции газов, как это описано в главе IX, но и путем определения размеров частиц катализатора, например, из данных рентгеноструктурного анализа.

Этот метод определения величины частиц основан на том, что при определении кристаллической структуры твердых веществ рентгеновским методом наблюдаемые на опыте дифракционные линии оказываются тем шире, чем меньше величина кристалликов. Для определения величины кристалликов пользуются формулой П. Шерера:

$$l = \frac{0,94\lambda}{B \cos \Theta} \quad (103)$$

где B — «ширина» дифракционной линии; l — размер кристалликов; Θ — угол скольжения отраженного рентгеновского луча, а λ — длина волны этого луча.

Спекание катализаторов. Носители и промоторы. Катализатор, например никель или железо, полученный восстановлением водородом из оксидов или других соединений, первоначально обладает большой величиной поверхности, а поэтому и достаточно высокой активностью. Однако в ходе реакции, проводимой при высоких температурах, как, например, 300 — 500°, каталитическая активность металла падает в результате спекания или рекристаллизации мелких частиц в более крупные. Такой процесс может идти уже при самом восстановлении металла из оксида. Для обеспечения малых размеров частиц катализатора и устранения возможности спекания во время проведения каталитической реакции применяются носители и промоторы, которыми служат обычно трудно восстанавливаемые оксиды других металлов. Примером катализатора на носителе может служить никель на γ -оксиде алюминия, предложенный академиком Н. Д. Зелинским для гидрирования органических соединений. Для приготовления этого катализатора раствор нитрата алюминия и нитрата никеля осаждают раствором гидроксида натрия, осадок смеси гидроксидов тщательно промывают от ионов нитрата и натрия, фильтруют, формируют в виде таблеток, которые сушат, а затем загружают в реакционную трубку, вставленную в трубчатую печь (рис. 93). Восстановление ведется током

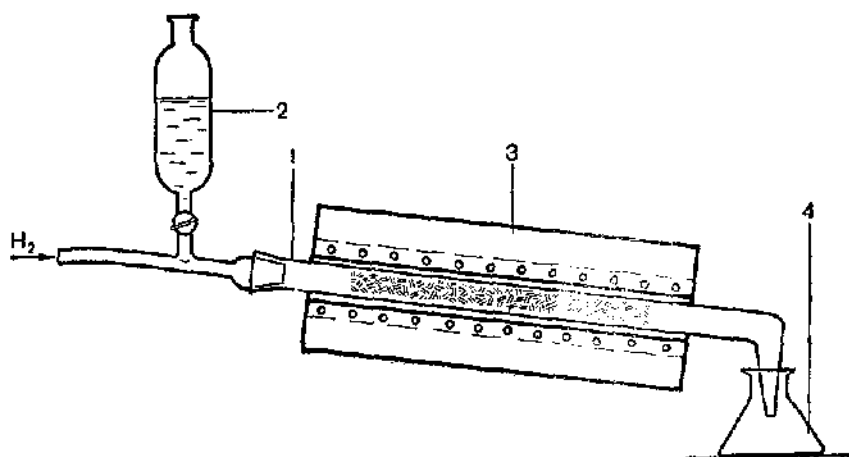
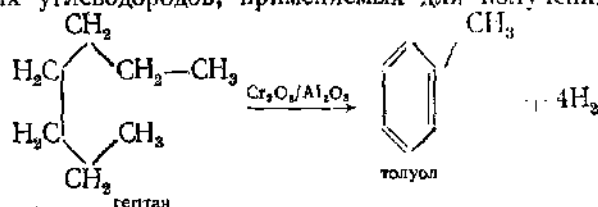


Рис. 93. Каталитическая установка для гидрирования органических веществ: 1 — трубка из тугоплавкого стекла с катализатором; 2 — капельная воронка с гидрируемым веществом; 3 — электропечь; 4 — приемник для продукта каталитического гидрирования

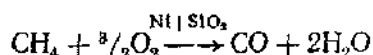
водорода при 350 °С. Благодаря распределению частиц образующегося никеля на окиси алюминия, поверхность которой достигает 100 м² и более, спекание их между собой затруднено, а катализатор долгое время сохраняет свою высокую активность. Согласно теории активных каталитических ансамблей Н. И. Кобозева, каталитическое действие обусловлено отдельными атомами металла или небольшими их группами. Роль носителей в таких случаях должна быть особенно существенной, так как отдельные атомы или их небольшие группы неустойчивы и подвергаются рекристаллизации в еще большей мере, чем кристаллиты. По теории Н. И. Кобозева, в отсутствие специально введенных носителей роль последних по отношению к «атомной» фазе играет поверхность кристалликов самого никеля или другого каталитически действующего металла, на которой распределяются отдельные атомы или их группы.

Оксиды различных металлов не в одинаковой степени пригодны в качестве носителей, хотя они могут быть достаточно термоустойчивы и обладать высокой удельной поверхностью. Так, γ-оксид алюминия в ряде случаев имеет преимущество в качестве носителя перед силикагелем, хотя последний может иметь поверхность даже большей величины, чем оксид алюминия, достигающей 500 м² и более. Объяснение такой специфичности действия носителей дает лигандо-полевая теория катализа, предложенная Б. В. Ерофеевым. Согласно этой теории каталитическая активность присуща атомам металла, расположенным в вакантных октаэдрических узлах кристаллической решетки носителя, выходящих на поверхность. В γ-оксиде алюминия имеются такие катионные узлы, в то время как на силикагеле присутствуют узлы только с тетраэдрической

симметрией. Это различие между оксидом алюминия и силикагелем особенно проявляется в катализаторах для дегидроциклизации парафиновых углеводородов, применяемых для получения толуола:



На атомах металла в октаэдрических катионных узлах более благоприятны условия для образования активного комплекса с симметрией C_6 (ось вращения 6-го порядка), которая соответствует симметрии бензольного кольца в образующемся толуоле. В других реакциях преимущества оксида алюминия перед силикагелем могут быть менее существенны. Поэтому конверсию метана (природного газа) в водород успешно проводят на никелевом катализаторе, осажденном на силикагеле:



В некоторых случаях количество термостойкого оксида, необходимое для предотвращения спекания восстановленного металла, может быть весьма мало, как, например, в случае железных катализаторов для синтеза аммиака, которые готовят окислительной плавкой чистого железа в токе кислорода. К железу добавляют при этом небольшое количество нитратов алюминия и калия, которые, разлагаясь при плавке, образуют раствор соответствующих оксидов в магнетитовой фазе Fe_3O_4 , возникающей при плавке. При восстановлении водородом катализатора в колонне синтеза аммиака оксиды алюминия и калия частично оказываются на поверхности кристаллитов железа, предотвращая спекание последних. Один из катализаторов, нашедших техническое применение, содержит 2% Al_2O_3 и 1% K_2O . При таких малых количествах добавок к основному металлу их принято называть промоторами.

Активные центры на поверхности катализаторов. Каталитические яды. Рассмотренное выше условие необходимости большой величины поверхности катализатора для высокой его активности еще не означает, что вся эта поверхность действует каталитически. Наоборот, ряд факторов говорит за то, что лишь небольшая часть поверхности участвует в катализе. Те участки поверхности, которым присуща каталитическая активность, получили название **активных центров**. Существование активных центров следует прежде всего из явления отравления катализаторов. Сравнительно давно известно, что при проведении каталитической реакции исходные вещества должны быть тщательно очищены от примесей некоторых веществ, получивших название **каталитических ядов**. Так, в производстве синтетического аммиака

требуется, чтобы исходная азотоводородная смесь не содержала таких примесей, как пары воды или оксид углерода (II), удаление которых является важной составной частью технологического процесса производства аммиака. Даже тысячные доли процента этих веществ в азотоводородной смеси способны адсорбироваться на поверхности катализатора и резко снижать его активность. Результаты соответствующих опытов по отравлению железных катализаторов синтеза аммиака показывают, что количество паров воды, достаточное для покрытия всего 10—15% поверхности, снижает каталитическую активность более чем на 70%.

Другим фактом, говорящим за неоднородность поверхности катализаторов, является изменение теплоты адсорбции газа на поверхности катализатора в зависимости от величины заполнения последней. Как правило, первые порции газа адсорбируются с выделением большей теплоты адсорбции, чем последующие. Это также указывает на существование более активных участков поверхности, или активных центров.

Вопрос о природе активных центров составляет предмет теории каталитического действия твердых веществ. По Х. Тэйлору, каталитически активные центры представляют атомы или группы атомов, выступающие над поверхностью (рис. 94). Более детальное рассмотрение природы активных центров дано в мультиплетной теории академика А. А. Балаидина и в уже упоминавшейся теории каталитически активных ансамблей профессора Московского университета Н. И. Кобозева. (Слово «мультиплетный» может быть переведено как составной, сложный.)

По мультиплетной теории молекулы реагирующих веществ образуют химические связи с несколькими атомами катализатора, входящими в активный центр. В простейшем случае в активный центр входят два атома, образующие «дублет». На рисунке 95 представлено гидрирование двойной связи в молекуле ненасыщенного органического вещества, например олеиновой кислоты, на «дублете». Как видно из рисунка 95, два атома углерода, соединенные двойной связью, адсорбируются, притягиваясь к различным атомам «дублета». На тех же атомах катализатора адсорбируется молекула водорода. Химическая связь между атомами углерода,

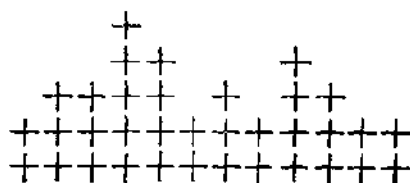


Рис. 94. Активные центры по Тейлору

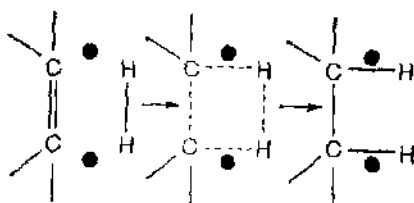
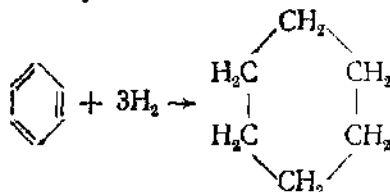


Рис. 95. Схема дублетной реакции (гидрирование двойной связи) по мультиплетной теории

адсорбированными на различных атомах катализаторов, частично разрывается. Так же разрывается химическая связь между атомами водорода в молекуле последнего. В то же время между атомом углерода и атомом водорода, тяготеющими к одному и тому же атому катализатора, образуется химическая связь. В результате двойная связь становится одинарной. В мультиплетной теории предполагается, что атомы дублета или другого мультиплета составляют осколок кристаллической решетки металла, катализирующего реакцию. Это очень важная конкретизация строения активного центра, так как она позволяет установить такие характеристики активного центра, как взаимное расположение атомов металла в мультиплете и расстояния между ними. Эта конкретизация строения активных центров сыграла большую роль при рассмотрении сложной реакции гидрирования бензола, в которой присоединение водорода происходит одновременно по трем двойным связям молекулы бензола:



Для этой реакции мультиплетная теория дает так называемую секстетную схему каталитического гидрирования, которая изображена на рисунке 96. Как видно из рисунка, 6 атомов углерода молекулы бензола симметрично размещаются на кристаллической плоскости (111), содержащей секстеты атомов никеля. Такое расположение молекулы бензола по отношению к атомам никеля обеспечивает соответствие элементов симметрии молекулы бензола и секстета атомов никеля.

В отличие от мультиплетной теории теория каталитически активных ансамблей Н. И. Кобозева предусматривает возможность существования активных центров из атомов, не входящих в кристал-

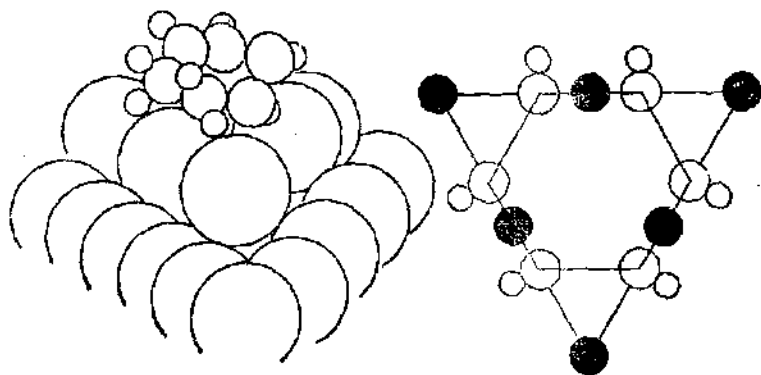


Рис. 96. Секстетная модель гидрирования бензола

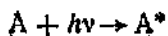
лическую решетку. Она допускает также существование активных центров из одного атома металла. Характерной чертой теории каталитически активных ансамблей является предположение о том, что атомы активных центров образуют «аморфную» фазу на поверхности носителя или на поверхности кристаллических граней самого металла. Последний в этом случае сам выполняет роль носителя.

Различия между мультиплетной теорией и теорией каталитически активных ансамблей становятся менее существенными, если рассматривать не соответствие между симметрией расположения атомов металла в активном центре и симметрией молекулы субстрата, как это по существу делается в мультиплетной теории, а соответствие между симметрией молекулярных орбиталей в активном центре, с одной стороны, и в молекуле субстрата — с другой, как это сформулировано в лигандо-полевой теории катализа Б. В. Ерофеева. Здесь об условии соответствия симметрии можно говорить и в случае одиночных атомов металла, расположенных на поверхности носителя.

Фотохимические реакции. Фотохимическими реакциями называют те реакции, которые возникают или ускоряются под действием света. Среди фотохимических реакций имеются реакции синтеза, разложения, восстановления, гидролиза, полимеризации, а также внутримолекулярные перегруппировки и аллотропные изменения. Исключительное значение фотохимические реакции имеют в биологии, так как синтез вещества живых организмов начинается с фотохимического процесса ассимиляции углекислого газа зелеными растениями, содержащими в клетках листьев хлорофилловый аппарат, обеспечивающий образование углеводов из углекислого газа и воды. Для того чтобы энергия света могла активировать молекулы и таким образом вызывать химические реакции, необходимо, чтобы свет поглощался данным соединением (закон Гроттуса — Дрейпера). Квантовая природа света, открытая М. Планком в 1900 г., привела И. Штарка и А. Эйнштейна к формулировке второго закона фотохимии, согласно которому превращение одной молекулы требует поглощения одного кванта света. Квантовым выходом называют отношение числа молекул, прореагировавших в фотохимической реакции, к числу поглощенных квантов, т. е. величину

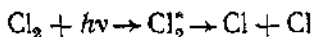
$$\gamma = \frac{\text{число прореагировавших молекул}}{\text{число поглощенных квантов}}$$

Согласно закону Штарка — Эйнштейна квантовый выход всегда равен 1. На практике, однако, было установлено, что квантовый выход может быть как меньше, так и больше единицы. Причины этого нетрудно понять. Закон Штарка — Эйнштейна относится только к первичному процессу поглощения кванта света, в результате чего молекула переходит в возбужденное состояние:

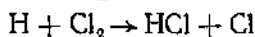
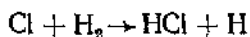


Возбужденная молекула A^* может прореагировать с образованием продуктов, однако она может также дезактивироваться в результате испускания поглощенного кванта или же в результате передачи поглощенной энергии при столкновении с другой молекулой. В таком случае выход, вычисленный из числа прореагировавших молекул, будет меньше 1.

С другой стороны, возбуждение молекулы может повлечь за собой цепную реакцию и тогда квантовый выход может оказаться значительно больше 1. Так, при поглощении хлором синего света с длиной волны 450 мμ происходит диссоциация молекулы на атомы:

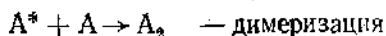
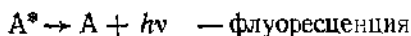
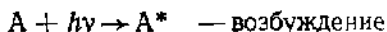


В отсутствие какого-либо другого вещества атомы хлора вновь соединяются в молекулы $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$. Однако если свет указанной длины волны действует на смесь хлора и водорода, то образовавшиеся атомы хлора будут реагировать с молекулами водорода по известной уже нам схеме:



Длина цепи этой реакции составляет до 10^6 , такую же величину имеет и квантовый выход при фотохимическом возбуждении реакции. Эти примеры показывают, что закон Штарка — Эйнштейна нельзя распространять на всю совокупность процессов, следующих за первичным возбуждением молекулы, поглотившей квант света.

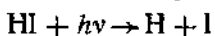
Два основных механизма фотохимических реакций. Фотохимические реакции могут протекать по двум основным механизмам, отличающимся между собой длительностью существования возбужденной молекулы, образовавшейся в первичном акте поглощения фотохимически активного света. Если время существования активированной молекулы достаточно велико, то она может реагировать с другими молекулами. Однако за время своего существования до столкновения с другой частицей возбужденная молекула может также испустить квант света и таким образом дезактивироваться. Этот механизм называется **механизмом возбуждения**, он имеет место, например, при фотохимическом превращении антрацена. На следующей схеме, где молекула антрацена обозначена буквой A , возбужденная молекула или флуоресцирует, испуская квант света $h\nu$, или же взаимодействует с невозбужденной молекулой, образуя димерную молекулу A_2 :



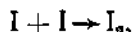
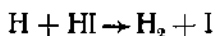
Если бы все возбужденные молекулы реагировали с образованием димера, то квантовый выход равнялся бы 2. Опыт, однако,

показывает, что квантовый выход составляет только 0,5. Таким образом, фотохимическое превращение антрацена принадлежит к типу реакций возбужденных молекул.

Во втором типе фотохимических реакций время существования возбужденных молекул не превышает времени одного внутримолекулярного колебания, так что возбужденная молекула практически сразу после поглощения кванта света диссоциирует на две части. Механизм этого типа имеет место при фотохимическом превращении HI, который поглощает ультрафиолетовый свет с длиной волны 207 мμ. Экспериментально определенный квантовый выход для фотохимического разложения HI равен 2,0:



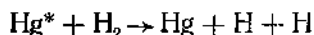
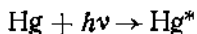
Так как в следующих двух элементарных стадиях реагирует еще одна молекула йодоводорода без поглощения дополнительного кванта света:



то видно, что закон Штарка—Эйнштейна здесь соблюдается. Механизм фотохимических реакций этого рода получил название **диссоциативного**. При диссоциативном механизме флуоресценция отсутствует.

Фотосенсибилизация. Некоторые вещества не поглощают света в видимой или ультрафиолетовой области, однако они способны реагировать при освещении, если в систему введены сенсибилизаторы, или, точнее, фотосенсибилизаторы, которыми являются вещества, поглощающие кванты света, но сами при этом не реагирующие. Поглощенную световую энергию они могут передать другому веществу, которое и претерпевает в результате этого химическое превращение. Сенсибилизаторы, как и катализаторы, остаются после реакции без изменения.

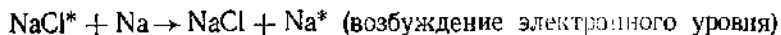
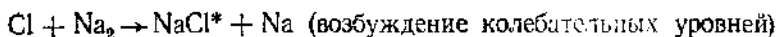
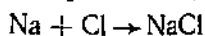
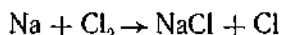
Механизм действия сенсибилизаторов может быть также двух типов: механизмом возбуждения и диссоциативным. В качестве примера механизма возбуждения можно привести диссоциацию водорода на атомы в присутствии паров ртути, возбуждаемых светом 253,7 мμ (резонансное излучение ртутной лампы). Это излучение не поглощается водородом, однако при освещении им смеси водорода с парами ртути водород диссоциирует на атомы. Присутствие последних доказывается способностью водорода, находящегося в системе, восстанавливать оксиды металлов и гидрировать ненасыщенные органические соединения уже при комнатной температуре. Он способен также давать пероксид водорода при взаимодействии с O₂. Процесс сенсибилизации может быть представлен здесь следующим образом:



Энергия кванта света, соответствующего длине волны 253,7 нм, равна в пересчете на 1 моль $468 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$, энергия же диссоциации молекулы водорода равна $431 \text{ кдж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Таким образом, энергии возбуждения более чем достаточно для диссоциации H_2 на атомы.

Хемолюминесценция. Процесс, обратный фотохимической реакции, называют хемолюминесценцией. При фотохимической реакции свет поглощается и следствием этого акта оказывается химическое превращение. При хемолюминесценции, наоборот, следствием химической реакции является испускание света.

Хемолюминесценция наблюдается при значительно более низких температурах, чем испускание света горящими телами, а испускаемый при этом свет характеризуется спектром, состоящим из немногих линий или полос, в некоторых случаях всего из одной линии, в то время как спектр пламени является сложным. Примером хемолюминесценции в неорганических системах является испускание света при взаимодействии паров металлического натрия с галогенами. Спектр света состоит при этом из дублета 589 и 595 нм в желтой области спектра. Механизм люминесценции включает следующие элементарные стадии:



Хемолюминесценция свойственна также живым организмам. В этих случаях она называется б и о л о м и н е с ц е н ц и е й, хотя химическая природа этого явления не вызывает сомнений. Хорошо известно свечение светлячков, наблюдаемое в южных районах нашей страны. В лесах ночью можно наблюдать свечение гниющих растительных остатков. Практическое значение имеет хемолюминесценция некоторых видов микроорганизмов, поселяющихся на тушах мяса и рыбы. Она хорошо известна лицам, имеющим дело с мясом и рыбой. Наличие хемолюминесцирующих микроорганизмов на поверхности мяса или рыбы является признаком отсутствия патогенной микрофлоры. Появление последней ведет к гибели хемолюминесцирующих микроорганизмов и прекращению хемолюминесценции.

Флуоресценция и фосфоресценция. Флуоресценция твердых, жидких и газообразных веществ может возникать и в отсутствие химических превращений вещества. Выше уже было упомянуто, что при поглощении антраценом света только часть возбужденных молекул реагирует с невозбужденными, образуя димерные молекулы. Другая же часть возбужденных молекул просто испускает квант света, переходя в невозбужденное состояние: $\text{A}^* \rightarrow \text{A} + h\nu$.

Фосфоресценция отличается от флуоресценции большей длительностью периода, в течение которого после поглощения света происходит излучение поглощенной энергии в виде квантов, энергия которых соответствует, однако, меньшей частоте и соответственно большей длине волны, чем у поглощенного света. Некоторое время фосфоресценция считалась возможной только при поглощении света твердыми веществами, однако теперь известна фосфоресценция отдельных молекул как в растворах, так и в газовой среде. Длительность фосфоресценции органических соединений, отсчитываемая от момента поглощения света, составляет 10^{-2} — 1 сек, т. е. значительно больше, чем длительность флуоресценции, которая не превышает 10^{-5} сек. Приводимые цифры относятся к «средней» жизни молекул в высшем квантовом состоянии. Фактически фосфоресценция происходит в течение более длительного промежутка времени, но ее интенсивность непрерывно убывает в ходе времени.

Часть вторая

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Глава XI

КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ И МЕТОДЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

§ 1. Общая характеристика коллоидных систем и методы их получения

Коллоидная химия как наука возникла в середине прошлого столетия. Ее возникновение связано с работами английского ученого Т. Грэма (1805 — 1869).

Изучая скорость диффузии различных веществ через животные мембраны, он обнаружил (1861), что одни из них быстро диффундируют, легко кристаллизуются, в то время как другие не проникают через животные перепонки и не кристаллизуются. Поэтому первые вещества он назвал *кристаллоидами*, а вторые — *коллоидами*, что означает подобные клею. Первые (сахар, поваренная соль и др.) образуют при растворении истинные растворы, последние (клей, казеин, кремниевая кислота, берлинская лазурь, сера и др.) образуют коллоидные растворы. Исследования русского ученого И. Г. Борщова (1869) показали, что одно и то же вещество в зависимости от условий может проявлять свойства кристаллоида и коллоида. В противоположность Т. Грэму он утверждал, что возможно существование одного и того же вещества в кристаллической и коллоидной формах, которые являются лишь различными состояниями вещества, зависящими только от условий кристаллизации. Так, например, поваренная соль — типичный кристаллоид в обычных условиях — при растворении в бензоле образует коллоидный раствор, а мыло, образующее коллоидный раствор в воде, обнаруживает в спиртовом растворе свойства кристаллоида. Эти взгляды были подтверждены и развиты другим русским ученым П. П. Веймарном (1904 — 1915).

Следовательно, деление веществ на коллоидные и кристаллоидные является необоснованным. Правильнее говорить о кристаллоидном и коллоидном состояниях веществ.

Коллоидные растворы относятся к дисперсным системам, т. е. к таким системам, в которых одно вещество распределено в другом в виде частиц различных размеров.

Среда, содержащая вещества в раздробленном состоянии, называется *дисперсионной*, а раздробленное (распределенное в ней) вещество — *дисперсной фазой*. Следовательно,

дисперсные системы гетерогенны (неоднородны). Дисперсные системы многообразны, распространены в природе и широко используются в технике. Многообразие дисперсных систем обусловлено различием химического состава отдельных компонентов системы, величиной частиц дисперсной фазы и агрегатным состоянием компонентов системы.

Дисперсные системы классифицируют по величине частиц дисперсной фазы (степени дисперсности) или по природе и агрегатному состоянию дисперсионной фазы и дисперсионной среды.

Количественно степень дисперсности характеризуется линейными размерами частиц раздробленного вещества, т. е., чем меньше размеры частиц, тем больше степень дисперсности фазы. По величине частиц дисперсной фазы все дисперсные системы можно условно разделить на группы.

1. Грубодисперсные системы. Размер частиц превышает 0,1 мм. Это взвеси, суспензии, если дисперсная фаза состоит из твердых частиц, и эмульсии, если дисперсная фаза состоит из капель жидкости. Примером суспензии может служить взмученная глина в воде, а примером эмульсии — распределение мельчайших капель масла в воде.

Дисперсные системы, обладающие кинетической устойчивостью, т. е. частицы которых под влиянием броуновского движения находятся в хаотическом движении, относятся к коллоидным системам.

2. Коллоидные системы. Размеры частиц лежат в пределах от 0,1 мкм до 1 мкм (мкм — микрон). Такие частицы уже не оседают, не задерживаются порами бумажного фильтра (проходят через него, но не проходят через пористые перепонки из животных тканей).

Частицы коллоидных систем по своим размерам значительно больше молекул (ионов) среды, что обуславливает наличие поверхности раздела: коллоидная частица — среда.

В суспензиях поверхность раздела можно наблюдать визуально или с помощью микроскопа, в то время как в коллоидных системах отдельные частицы можно обнаружить только с помощью специальных оптических приборов. Отмечая эту особенность коллоидных систем, их называют микрогетерогенными системами.

Как известно, на разделе двух фаз возникает поверхностная энергия (см. главу X), величина которой прямо пропорциональна размерам поверхности: $E_{\text{пов.}} = \sigma S$.

Если частицы грубодисперсной системы раздробить (измельчение) до размеров коллоидных частиц, то общая суммарная поверхность увеличивается во много раз, а следовательно, значительно увеличится и поверхностная энергия.

В соответствии со вторым законом термодинамики свободная энергия стремится к минимуму, поэтому в коллоидных системах

легко протекают самопроизвольные процессы, направленные в сторону уменьшения свободной энергии (в данном случае поверхностной).

Свободная энергия может уменьшаться за счет адсорбции частиц из среды или в результате агрегации — слипания коллоидно-дисперсных частиц до размеров, характерных для грубодисперсных, кинетически неустойчивых систем.

Чтобы подчеркнуть эту особенность, было предложено коллоидные системы называть агрегатно-неустойчивыми системами (Н. Г. Песков).

Следовательно, кинетически устойчивые коллоидные системы могут самопроизвольно переходить в состояние агрегативной неустойчивости, т. е. разрушаться.

Для создания устойчивости системы необходимо вводить в нее третий компонент, стабилизирующий ее.

Стабилизаторами системы могут быть вещества, образующие одноименные заряды на поверхности частиц, препятствующие слипанию (агрегации) частиц, или вещества, способствующие их сольватации. В отличие от коллоидных систем все молекулярно-ионные растворы относятся к гомогенным системам; их называют истинными растворами или просто растворами.

3. Истинные растворы (молекулярно- и ионно-дисперсные системы). Размер частиц обычно меньше 1 мкм. К ним относятся растворы солей, кислот, оснований и др. В таблице ниже приведена классификация дисперсных систем по степени их дисперсности. Коллоидные системы по степени дисперсности располагаются между грубыми взвесьями. При уменьшении размеров коллоидных частиц до размеров молекул коллоидные растворы переходят в истинные.

Таблица 44

Дисперсные системы

Название системы	Диаметр частицы
Суспензии и эмульсии	Больше 0,1 мкм
Коллоидные растворы	От 0,1 до 1 мкм
Истинные растворы	Меньше 1 мкм

Переход одной системы в другую связан с изменением поверхностной энергии на границе раздела двух фаз.

По мере уменьшения размеров частиц отношение поверхностной энергии к объему частицы будет увеличиваться и при определенных ее размерах свойства системы в основном будут связаны с поверхностной энергией. Поэтому коллоидную химию есть основание называть химией поверхностных явлений. Подчеркивая связь коллоидной химии с физической, ее иногда называют физико-хи-

мией дисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений.

Изучение устойчивости коллоидных систем, детальное исследование структуры их частиц показали, что имеются по крайней мере два существенно различных вида коллоидных систем¹.

Первые из них образуют частицы нестехиометрического состава из множества молекул или атомов. Поверхность таких частиц обладает свойствами большой межфазной энергии, так как молекулы, находящиеся на поверхности частицы, обладают иными энергетическими свойствами, чем те, которые находятся внутри частицы.

В другом случае диспергированное вещество состоит из очень больших молекул, преимущественно нитевидной формы, длина которых значительно превосходит линейные размеры обычных молекул, что и обуславливает некоторые коллоидные свойства их растворов.

К такого рода системам относятся растворы крахмала, декстрина, желатина, белков, натуральный и синтетический каучуки, мыла, ряд красителей, многочисленные продукты полимеризации. Исторически сложилось так, что возникновение коллоидной химии связано с изучением такого рода веществ. В дальнейшем было выделено понятие о двух классах коллоидов: одни из них были названы *лиофобными* (от греч. *lyo* — растворяю и *phobos* — страх), а другие — *лиофильными* (от греч. *lyo* — растворяю, *philos* — друг).

К первой группе коллоидных систем были отнесены системы, в которых частицы дисперсной фазы не активны по отношению к дисперсной среде. Лиофобные коллоиды могут образоваться как из неорганических, так и из органических веществ, нерастворимых в данной среде.

Как было сказано, частицы этих систем представляют собой не отдельные молекулы, а агрегаты молекул, получившие название *мицелл*. Ввиду значительных размеров мицелл, по сравнению с молекулами дисперсной фазы, возникает поверхность раздела между отдельной частицей и окружающей средой, что и дает основание считать эти системы микрогетерогенными.

Название *лиофильных коллоидов* было присвоено веществам, хорошо растворимым в определенных жидкостях. Характерной особенностью лиофильных коллоидов является то, что они самопроизвольно растворяются в этих жидкостях и устойчивы без участия третьего компонента. К таким растворам относятся высокомолекулярные соединения — ВС с молекулярной массой больше 10 тысяч, например желатина, целлюлоза и др.

¹ К коллоидным растворам (системам) примыкают полуколлоиды, или семиколлоиды, например мыла, дубящие вещества, красители или другие, в которых одна часть вещества находится в коллоидном состоянии, а другая в ионно-молекулярном.

К собственно коллоидным растворам относятся микрогетерогенные системы, основные свойства которых определяются наличием коллоидных частиц как отдельной фазы, представляющих собой агрегаты молекул. Характерной особенностью для такого рода систем является не только наличие поверхности раздела, но и то, что получение их происходит не самопроизвольно, а с затратой внешней энергии. В отличие от них растворы высокомолекулярных соединений получают самопроизвольно, т. е. так же, как и обычные растворы.

Растворы ВС обладают некоторыми общими свойствами с коллоидными растворами, а именно: они не проникают через полупроницаемую мембрану, медленнее диффундируют. Однако, несмотря на имеющиеся общие свойства коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений, эти системы имеют принципиально качественное различие, а именно: коллоидные растворы являются микрогетерогенными, относительно устойчивыми, а растворы высокомолекулярных соединений являются системами гомогенными и устойчивыми. Устойчивость и обратимость растворов высокополимеров обуславливаются их самопроизвольным образованием.

ВС обладают и специфическими свойствами, а именно: набуханием, большой вязкостью, цепным строением молекул. При повышении концентрации и при понижении температуры растворы ВС переходят в студень.

Подробное изучение свойств растворов ВС заставило отказаться от прежнего деления коллоидов на лиофобные и лиофильные.

Системы, в которых дисперсионной средой является вещество в газообразном состоянии, и в частности воздух, называются аэрозолями. В зависимости от агрегатного состояния дисперсной фазы коллоидные системы этого рода разделяются на дымы в слу-

Таблица 45

Грубые взвеси с размерами частиц больше 0,1 мкм	Коллоидные системы с размерами частиц от 0,1 мкм до 1 мкм	Истинные растворы
<p>Непрозрачные</p> <p>Не проходят через бумажные фильтры</p> <p>Гетерогенные (неоднородные)</p> <p>Мутные</p> <p>Неустойчивые</p>	<p>Прозрачные</p> <p>Фильтруются через бумажные фильтры</p> <p>Не проходят через пергаментные фильтры</p> <p>Микрогетерогенные</p> <p>Дают конус Фарадея—Тиндалля</p> <p>Относительно устойчивы. Со временем стареют. Получаются с затратой внешней энергии</p>	<p>Прозрачные</p> <p>Фильтруются через бумажные фильтры</p> <p>Проходят через пергаментные фильтры</p> <p>Гомогенные (однородные)</p> <p>Оптически пустые</p> <p>Устойчивы. Не стареют. Получаются самопроизвольно</p>

чае твердой дисперсной фазы и на туманы в случае жидкой дисперсной фазы. Аэрозоли применяются в военном деле (например, дымовые завесы). Если дисперсионной средой является жидкость, то такие системы носят название *л и о з о л е й*, и в частности *г и д р о з о л е й*, когда дисперсионной средой служит вода.

Существуют также коллоидные системы с твердой дисперсионной средой и, наконец, жидкие коллоидные системы с газообразной дисперсной фазой (пены). В качестве примера с твердой дисперсионной средой могут служить некоторые минералы (опал, агат), окрашенные стекла (рубиновые стекла) и др.

Для того чтобы лучше представить свойства коллоидных растворов, сравним их со свойствами грубых взвесей и истинных растворов (табл. 45).

В дальнейшем мы будем рассматривать преимущественно только коллоидные системы, в которых дисперсионной средой являются жидкости.

§ 2. Теория образования коллоидных систем

Существуют различные взгляды на образование коллоидных систем. Однако их можно объединить в две теории: суспензоидную и химическую.

Представители суспензоидной теории, основоположником которой был В. Оствальд, рассматривают коллоиды как системы, занимающие промежуточное положение между истинными растворами, с одной стороны, и грубыми суспензиями (или эмульсиями) — с другой. С точки зрения этой теории все золи и суспензии рассматриваются как системы, качественно тождественные и отличающиеся друг от друга только размерами частиц. Суспензоидная теория рассматривает частицы изолированными и совершенно не связанными с той средой, в которой они находятся.

Химическая теория (И. Жуков, Н. Песков, В. Думанский и др.), напротив, рассматривает размеры частиц в качестве второстепенной характеристики, признавая наиболее существенным фактором взаимодействие частиц с окружающей средой, и из этого взаимодействия выводят все особенности коллоидов.

Следует отметить, что ни одна из этих теорий не дает исчерпывающего представления о коллоидах.

Однако суспензоидная теория, несмотря на ее механистичность, способствовала установлению количественных связей между коллоидными и истинными растворами, она уничтожила метафизическую противоположность между ними, которая принималась наукой на более ранней ступени ее развития.

Более точное и полное представление о коллоидах мы получим, если обе эти теории будем рассматривать не как два самостоятельных и оторванных друг от друга направления, а как отдельные стороны одной общей характеристики коллоидов, взятые в их взаимной связи.

§ 3. Дисперсные системы в природе и технике

Коллоидные системы и растворы высокомолекулярных соединений весьма распространены в природе. Белки, кровь, лимфа у животных, белки, углеводы, пектины слизи у растений находятся в коллоидном состоянии. Коллоиды почв играют чрезвычайно большую роль в их плодородии.

Огромна роль коллоидов в промышленности. Многие важные отрасли производства связаны с коллоидными системами. Пищевая, текстильная, резиновая, кожевенная, лакокрасочная, керамическая промышленность, технология искусственного волокна, пластических масс, смазочных материалов — все они связаны с коллоидными системами. Производство строительных материалов (цемент, бетон, пенобетон, вяжущие растворы) основано на знании свойств коллоидов. Угольная, торфяная, горнорудная и нефтяная промышленность имеют дело с дисперсными материалами в виде угольной и торфяной пыли и брикетов, суспензий и пен на обогатительных фабриках, нефтяных эмульсий, промывочных растворов при бурении скважин. Механическая и термическая обработка металлов и их сплавов также связана с коллоидно-адсорбционными процессами.

Особое значение приобретает коллоидная химия в процессах обогащения полезных ископаемых, процессах дробления и измельчения, флотации и мокрого обогащения, а также в технологии разрушения горных пород.

Технология фотографических процессов также связана с применением коллоидно-дисперсных систем.

§ 4. Методы получения коллоидных систем

Коллоидные растворы, как мы видели, занимают по степени дисперсионности промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами, поэтому их можно получить: а) путем раздробления, или диспергирования (от лат. *dispergere* — рассеивать), крупных частиц на более мелкие (дисперсионные методы); б) путем агрегации молекул или ионов (от лат. *aggregare* — присоединять) в более крупные частицы (конденсационные методы).

Близким к методу диспергирования является метод пептизации, основанный на разъединении слипшихся частиц.

Необходимым условием для получения устойчивых (стабильных) коллоидных систем является наличие незначительного количества стабилизатора — вещества, препятствующего соединению коллоидных частиц в более крупные агрегаты.

Последними могут быть как реагенты, из которых получается коллоидная система, так и посторонние примеси, ионы или молекулы, находящиеся в дисперсионной среде. Эти вещества, адсор-

бируясь на поверхности коллоидной частицы, способствуют возникновению на ее поверхности электрического заряда.

Вследствие того что все частицы приобретают одинаковый по знаку заряд, при столкновении они не слипаются (не агрегируют), а отталкиваются, сообщая тем самым коллоидной системе устойчивость.

§ 5. Дисперсионный метод

Известно, что при диспергировании удельная поверхность сильно возрастает за счет большого количества энергии, сообщаемой системе извне. Количество энергии, необходимое для диспергирования, можно рассчитать по формуле:

$$E = b \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2},$$

где E — энергия, необходимая для дробления вещества из частиц, имеющих первоначальный линейный размер α_1 , до конечного линейного размера α_2 ; b — константа, зависящая от природы вещества.

Для получения коллоидных растворов (золей) путем диспергирования применяются различные способы. Наиболее распространенными из них являются механическое измельчение твердого вещества в ступке или при помощи коллоидной мельницы в присутствии стабилизатора, а также электрическое распыление в пламени дуги Петрова.

Первая коллоидная мельница (рис. 97) была сконструирована русским инженером Плауссоном (1920). Она представляет герметически закрытый, быстро вращающийся механизм ударного действия. Насаженные на валу лопасти располагаются в других плоскостях, чем неподвижные выступы, и при вращении проходят очень близко от последних. Частицы вещества, подлежащего диспергированию, в предварительно измельченном виде смешиваются с соответствующей жидкостью, содержащей стабилизатор, и в виде взвеси подаются через загрузочное отверстие. При помощи быстро вращающихся лопастей взвесь приводится в быстрое вращение, в результате чего частицы вещества приобретают скорость и, ударяясь о неподвижные выступы, разбиваются на мелкие частицы. Готовый тонкодис-

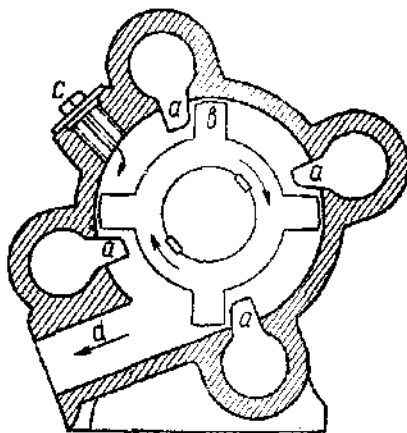


Рис. 97. Схема коллоидной мельницы

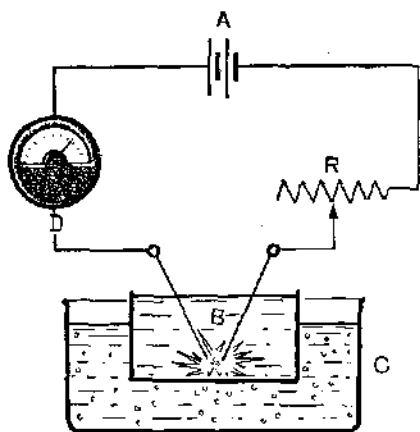


Рис. 98. Схема прибора для получения золей металлов электрическим методом:

A — источник постоянного тока; R — реостат; B — вольтовая дуга; C — охлаждающая смесь

перный продукт удаляется через отверстие.

С помощью коллоидной мельницы измельчают минеральные краски, смазочные материалы (графит), различные пищевые продукты, фармацевтические препараты и т. п.

Способ электрического распыления, предложенный Г. Бредигом (1898), имеет значение прежде всего для получения золей золота, серебра и платины. Основан он на том, что между двумя электродами, изготовленными в виде проволочек из металла, золь которого получают, и погруженными в воду, пропускают электрическую дугу (рис. 98). Это сопровождается распыле-

нием электродов, и в воде образуется золь металла. Следует заметить, что устойчивые золи металлов по этому методу в случае высокой степени чистоты металлов и воды не получаются. Так, например, при получении золя золота в воде высокой чистоты образуется голубоватой окраски малоустойчивая дисперсия. Прибавлением небольшого количества электролита, например, соляной кислоты или щелочи получают стабильный розовой окраски коллоидный раствор.

Если полученный золь золота поместить в сильное электрическое поле, то легко обнаружить, что частицы коллоидного раствора будут двигаться к положительно заряженному полюсу, тем самым обнаруживая отрицательный заряд, который и определяет его устойчивость. Образование заряда объясняется адсорбцией твердой частицей ионов или реакцией поверхностных частиц агрегата (коллоидной частицы) со средой, в результате чего может образоваться поверхностный комплекс, способный распадаться на соответствующие ионы. Обычно для получения устойчивого золя в воду предварительно добавляют немного щелочи.

Способ получения золя электрическим распылением металла нельзя отнести полностью к дисперсионному, так как распыляемый металл в пламени электрической дуги, попадая в растворитель, благодаря низкой температуре последнего тут же конденсируется, образуя золь. Поэтому этот метод с одинаковым правом может быть отнесен и к конденсационному. Описанный способ из-за высокой температуры электрической дуги не может распространяться на получение коллоидных систем в органических жидкостях, так как последние обугливаются.

Т. Сведберг (1905), применяя колеблющийся искровой разряд, т. е. пользуясь переменным током очень высокой частоты, достиг такого понижения температуры дуги, что даже в низкокипящих и легко разлагающихся органических жидкостях, как, например, в эфире, можно получить золи щелочных и щелочноземельных металлов.

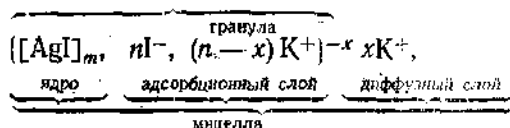
За последнее время широкое распространение получил способ получения коллоидных растворов при помощи ультразвука. При помещении в ультразвуковую установку сосуда со взвесью грубодисперсного вещества происходит раздробление веществ до коллоидного состояния. Механизм действия ультразвука заключается в быстрой сменяющих друг друга процессах сжатия и расширения системы, подвергающейся действию ультразвука.

С помощью ультразвука получают коллоидные растворы крахмала, красителей, смол, графита, гипса, металлов и др.

§ 6. Строение золей

† Для того чтобы яснее представить получение золей другими методами, ознакомимся со строением коллоидных частиц.

Рассмотрим строение коллоидной частицы на примере золя иодида серебра. Последний получается при взаимодействии растворов нитрата серебра и иодида калия, при избытке одного из растворов. В случае избытка иодида калия получают частицы, строение которых в общей форме можно представить следующим образом:



где m — число молекул AgI , образующих нерастворимый в воде агрегат; n — число потенциалопределяющих ионов I^- , причем всегда $m > n$. Далее $(n-x)$ — число противоионов K^+ , образующих вместе с потенциалопределяющими ионами I^- адсорбционный слой, а x — число противоионов K^+ , находящихся в дисперсионной среде. Ионы эти не адсорбируются на ядре коллоидной частицы, но концентрируются вокруг него, образуя диффузный слой (рис 99). Агрегат молекул $[AgI]_m$ называется ядром коллоидной частицы, а система, заключенная в фигурные скобки, называется гранулой. Гранулы в данном случае имеют отрицательный заряд, что вызывает притяжение к ним находящихся в растворе ионов K^+ в эквивалентном количестве. Вся система, состоящая из гранулы и этих ионов, называется мицеллой. Жидкая фаза, окружающая мицеллу, называется интермицеллярной жидкостью; она содержит в растворенном состоянии стабилизатор и другие возможные примеси.

Если при образовании иодида серебра взять небольшой

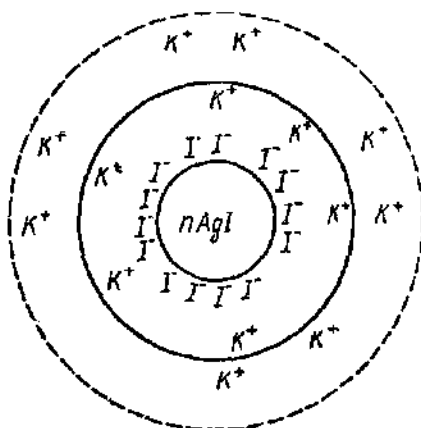
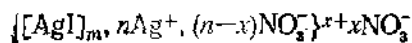


Рис. 99. Схема строения коллоидной частицы иодида серебра

избыток нитрата серебра, то потенциалопределяющим ионом будет Ag^+ и формула мицеллы принимает вид:



Из рисунка 99 и приведенных химических формул мицелл иодида серебра можно сделать следующие выводы:

1. Из растворов на поверхности коллоидных частиц (ядер) адсорбируются ионы, близкие по своей природе к составу ядра.
2. Противоионы, связанные в адсорбционном слое, уменьшают заряд ядра, создаваемый

поверхностно-ядерными ионами, но не нейтрализуют его целиком.

3. Знак заряда гранулы определяется знаком поверхностно-ядерных ионов, так как они находятся в адсорбционном слое в избыточном количестве ($n > n-x$).

4. Противоионы диффузного слоя нейтрализуют свободный (избыточный) заряд гранулы: мицелла в целом электронейтральна.

В рассмотренном выше примере при избытке иодида калия образующаяся частица иодида серебра приобретает отрицательный знак, так как в данном случае адсорбируется избирательно ион I^- . В связи с этим и сам золь условно считается отрицательным. При избытке же нитрата серебра, образующаяся частица иодида серебра приобретает положительный знак, так как при этом адсорбируется избирательно ион Ag^+ . Сам золь при этом условно считается положительным.

Форма ядра коллоидной частицы определяется типом кристаллической решетки, которую образуют входящие в него атомы и молекулы. Решетка может быть симметричной и асимметричной; от этого зависят и некоторые свойства коллоидных растворов.

Например, в случае асимметрического строения частиц коллоидные системы проявляют свойство к образованию внутренней сетчатой структуры. Процесс образования коллоидных частиц и их строение были подробно исследованы З. Я. Берстневой при помощи электронного микроскопа. Было установлено, что сначала образуются шарообразные или бесформенные частицы, имеющие аморфную структуру. В дальнейшем же внутри аморфных частиц возникают кристаллы. Процесс кристаллизации протекает во времени. Степень дисперсности коллоидных систем зависит от концентрации присутствующих электролитов при образовании коллоидной системы.

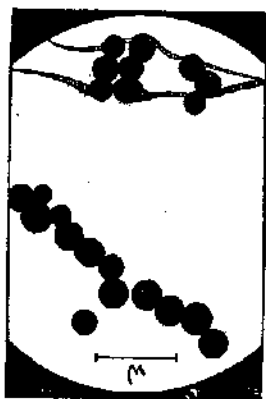


Рис. 100. Коллоидные частицы свежеприготовленного золя сульфида мышьяка

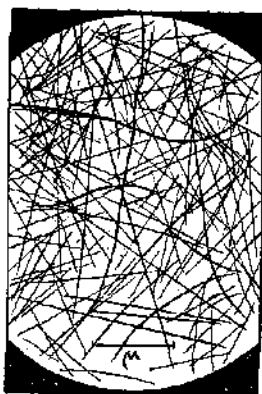


Рис. 101. Игольчатые формы коллоидных частиц оксида ванадия (V)



Рис. 102. Образование цепочек из отдельных кристалликов при старении золя золота

Благодаря возникновению кристаллических образований внутри аморфных частиц создаются напряжения и частицы распадаются на множество мелких кристаллических образований. Скорость кристаллизации для различных золей различна. Так, для золя золота процесс кристаллизации при комнатной температуре начинается через 5 мин; для золя оксида ванадия (V) — через 1 ч; для оксида титана (IV) — через 1—2 ч; для гидроксида алюминия — через сутки, а для кремниевой кислоты требуется примерно два года. В зависимости от природы вещества дисперсной фазы форма и размер микрокристаллов могут быть различны.

На рисунке 100 приводится микрофотография, полученная З. Я. Берестневой, коллоидных частиц свежеприготовленного золя сульфида мышьяка.

Фотография получена при помощи электронного микроскопа (увеличение в 15 000 раз), здесь ясно видны аморфные и шарообразные частицы, внутри которых идет процесс кристаллизации.

На рисунке 101 приводится фотография золя оксида ванадия (V). Частицы имеют нитевидную, иглообразную форму. Нити, переплетаясь, образуют структуру. Этим объясняется, что золь оксида ванадия (V) застудневает при обычной температуре, взятый в концентрации 0,025%. Очень своеобразно идет процесс кристаллизации золя золота (рис. 102). По мере старения происходит рост кристаллов и образование более крупных агрегированных цепочек.

§ 7. Получение золей методом пептизации

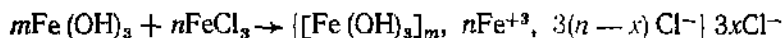
Многие осадки, практически нерастворимые в воде, переходят в коллоидный раствор при действии на них некоторых веществ. Этот старый классический способ получения золей разрабатывался

впервые биохимиками, которые назвали его пептизацией, а прибавляемое вещество — пептизатором.

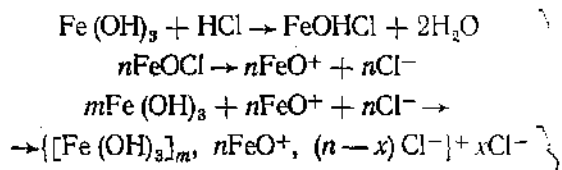
В отличие от других методов получения золь при пептизации не происходит изменения степени дисперсности частиц, а наблюдается только их разъединение. Пептизаторы способны хорошо адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц осадка и таким образом сообщать им способность перехода в золь.

Пептизацию делят на непосредственную и посредственную. Если на поверхности частиц перед их разделением адсорбируется прибавленный пептизатор (точнее, ионы его), то такую пептизацию называют непосредственной в отличие от посредственной, когда на поверхности частиц адсорбируется продукт взаимодействия пептизатора с веществом дисперсной фазы (точнее, ионы вновь полученного пептизатора).

Примером непосредственной пептизации может служить диспергирование студенистого осадка гидроксида железа (III) при действии на него раствора хлорида железа (III). В этом случае ионы железа, адсорбируясь на поверхности частиц, сообщают им положительный заряд. Одновременно заряженные частицы взаимно отталкиваются и переходят из осадка в раствор. Процесс пептизации в данном случае схематически можно представить следующим образом:



Примером посредственной пептизации может служить получение того же золя гидроксида железа (III) при действии разбавленной соляной кислоты на осадок гидроксида железа (III). В этом случае часть молекул гидроксида железа (III) взаимодействует с соляной кислотой с образованием хлороксида железа FeOCl . Вновь образованное соединение FeOCl (точнее, ионы FeO^+), адсорбируясь на поверхности частиц осадка гидроксида железа (III), переводят его в коллоидное состояние:



§ 8. Метод конденсации

По сравнению с дисперсионными методы конденсации более многочисленны, разнообразны и находят широкое применение. Это объясняется тем, что в процессе конденсации происходит уменьшение удельной поверхности и свободной энергии системы. Простейшим примером образования коллоидных систем конденсацией может служить образование атмосферного тумана, в котором нахо-

дятся мельчайшие капельки воды, образовавшейся путем конденсации влаги воздуха в результате его охлаждения.

Очень интересный метод конденсационного получения золей был предложен С. З. Рогинским и А. И. Шальниковым. Этот метод основан на конденсации паров в вакууме на поверхности сосуда, охлажденного жидким воздухом (рис. 103). Для этого в отростках 1 и 3 специально сконструированного для этой цели прибора подвергаются испарению одновременно диспергируемое вещество (например, натрий) и дисперсионная среда (например, бензол) при температуре $+400^{\circ}\text{C}$. Пары этих веществ конденсируются на поверхности сосуда 4, охлаждаемого жидким воздухом до -180°C . На охлажденных стенках сосуда 4 намерзает твердый бензол, содержащий мельчайшие частички затвердевшего натрия. По удалении из сосуда 4 жидкого воздуха температура постепенно повышается, смесь бензола с натрием тает и жидкость капает в отросток 2, образуя коллоидный раствор натрия в бензоле. Этот метод используют при получении золей щелочных металлов в органических жидкостях (бензоле, толуоле, гексане и др.).

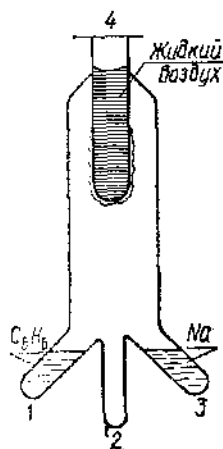


Рис. 103. Схема прибора С. З. Рогинского и А. И. Шальникова

1, 3 — отростки для бензола и металлического натрия; 2 — отросток для сбора коллоидного раствора; 4 — пробирки с жидким воздухом

Одним из распространенных в лабораторной практике и технически просто осуществимым является способ получения коллоидных систем методом замены растворителя. Он основан на изменении среды таким образом, чтобы вещество из растворимого стало нерастворимым или малорастворимым. Так, например, сера или канифоль растворяются в этиловом спирте, образуя истинный раствор. В воде сера и канифоль практически нерастворимы, поэтому при добавлении воды к их спиртовому раствору молекулы конденсируются в более крупные агрегаты и образуется коллоидный раствор.

Здесь система переходит самопроизвольно от большего беспорядка к меньшему, т. е. энтропия уменьшается, направление процесса определяется уменьшением свободной энергии:

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

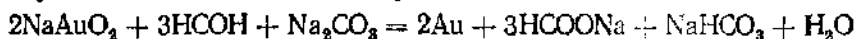
Описанные методы получения коллоидных систем основаны на явлениях, при которых осуществляется перевод в коллоидное состояние данного вещества, находившегося ранее в системе в неколлоидном состоянии. Эти методы объединяются общим названием: методы физической конденсации.

Ко второй группе часто применяемых методов получения золей относятся методы, основанные на проведении в растворе химических

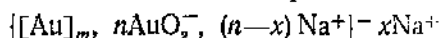
реакций, сопровождающихся образованием нерастворимых или труднорастворимых веществ.

Эти методы объединяются общим названием: методы химической конденсации.

Применяемые для процессов химической конденсации реакции весьма разнообразны по своему характеру. Так, например, красный золь золота приготавливается таким путем: к 100 мл воды с небольшим количеством соды приливают до 5 мл 0,01%-ного раствора соли золота; при этом получается раствор, содержащий всего около 0,5 мг соли золота в 100 мл. Затем при кипячении к нему медленно прибавляют восстановитель, например формальдегид или танин. Восстановление соли золота формальдегидом до металлического с образованием золя золота выражается схемой:

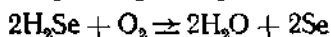
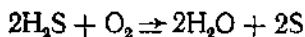


На образующихся частичках (кристалликах золота) адсорбируются ионы AuO_2^- . Строение частиц можно представить схемой:



Аналогичным образом получают из очень разбавленных растворов нитрата серебра желто-коричневый золь серебра.

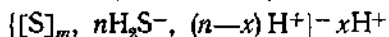
В то время как метод получения золь золота и серебра основан на реакциях восстановления, для получения золь других элементов могут применяться также и окислительные реакции. Метод окисления применяется главным образом для получения золь серы и селена действием кислорода на растворы сероводорода и селеноводорода:



Золь серы получается также при действии на сероводород оксида серы (IV):

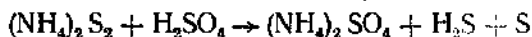
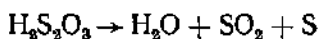


Здесь строение золя серы можно представить схемой:



Последний пример можно отнести с таким же правом и к методам восстановления, так как треть коллоидной серы получается благодаря восстановлению оксида серы (IV).

Примером применения реакции разложения может служить получение золя серы разложением тиосульфатов и полисульфидов:



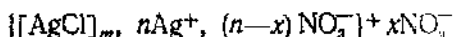
При действии на каменную соль (NaCl) радиоактивного излучения выделяется металлический натрий, который, распределяясь

в кристаллической среде, обуславливает голубое окрашивание кристаллов.

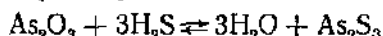
Золи можно получить в результате химической реакции двойного обмена. Методом двойного обмена получают золь хлорида серебра:



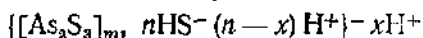
При избытке нитрата серебра коллоидные частицы схематически можно представить:



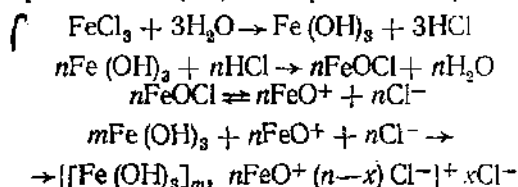
Золь сульфида мышьяка можно получить пропусканием в разбавленный водный раствор оксида мышьяка (III) сероводорода:



Коллоидная частица имеет строение:

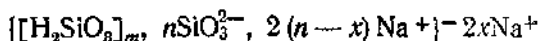
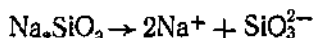


Получение золей гидроксидов некоторых металлов путем гидролиза их солей также относится к конденсационным методам, например хлорид железа (III) подвергается гидролизу:



Гидролитическое равновесие реакции зависит от концентрации и температуры. С увеличением разбавления и повышением температуры степень гидролиза возрастает. Эту закономерность и используют для получения золя гидроксида железа (III). Раствор хлорида железа (III) приливают к кипящей воде, при этом получают красно-коричневый золь гидроксида железа (III). С помощью гидролиза могут быть получены золи кремниевой, вольфрамовой, титановой и других кислот, нерастворимых в воде.

Так, например, по уравнению реакции:



получают золь кремниевой кислоты. Прибавление соляной кислоты, нейтрализующей гидроксид натрия, усиливает процесс гидролиза.

Все перечисленные случаи получения коллоидных систем методом конденсации можно объединить в три следующих способа: 1) конденсация молекул испаряющегося вещества в более крупные частицы; 2) изменение среды таким образом, чтобы вещество из растворимого стало нерастворимым или малорастворимым; 3) про-

ведение в растворе химических реакций, сопровождающихся образованием труднорастворимых веществ.

Необходимыми условиями, которые должны всегда соблюдаться при конденсации, являются следующие: 1) ничтожно малая растворимость вещества, образующего дисперсную фазу в дисперсионной среде; 2) получение такой степени дисперсности, которая обеспечила бы системе кинетическую устойчивость, т. е. создание таких условий, чтобы конденсация останавливалась на коллоидной степени дисперсности; 3) наличие между частицами и средой взаимодействия, препятствующего связыванию частиц друг с другом (стабилизация полученных частиц).

§ 9. Методы очистки коллоидных растворов

Изучение процессов получения коллоидных растворов показывает, что наряду с веществом, имеющим коллоидную степень раздробления, получаются еще и другие вещества, имеющие молекулярно-ионную степень раздробления. При исследовании свойств коллоидных систем свойства примесей будут проявлять себя и результат окажется неопределенным. Отсюда возникает необходимость очистки коллоидных растворов.

Наиболее распространенными методами очистки коллоидных растворов от примеси кристаллоидов являются диализ и ультрафильтрация.

а) **Диализ.** Диализом называется процесс очистки (отделения) коллоидных растворов от примесей ионов и молекул малых размеров, основанный на свойстве полупроницаемой мембраны пропускать их и задерживать коллоидные частицы.

Прибор для очистки коллоидов называется диализатором и представляет собой сосуд *A*, у которого нижнее отверстие затянато мембраной *B* (рис. 104). В сосуд *A* наливают коллоидный раствор, после чего он погружается в сосуд *C*, наполненный чистой водой.

Молекулы и ионы, способные проходить через мембрану, диффундируют в растворитель, при постоянной смене которого можно очистить коллоидный раствор от примесей кристаллоидов.

Диализ в обычном диализаторе требует очень много времени (недели и месяцы). Сокращения времени диализа можно достигнуть разными путями: увеличением поверхности мембраны или создавая высокий градиент (резкое падение) концентрации по обе стороны мембраны, действием электрического тока или же, наконец, производя диализ при высокой темпе-

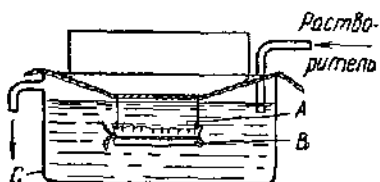


Рис. 104. Схема диализатора:

A — коллоидный раствор; *C* — растворитель; *B* — полупроницаемая мембрана

ратуре. Все эти возможности использованы сейчас в новейших конструкциях диализаторов. В лаборатории применяют простейший диализатор, в котором вода в наружном сосуде меняется периодически, и проточный диализатор с непрерывной сменой воды.

Для более быстрой и полной очистки коллоидов от электролитов в производстве применяют так называемый электродиализ. Это диализ с применением постоянного тока, осуществляемый в электродиализаторе, представляющем собой сосуд, разделенный двумя мембранами на три части (рис. 105). В среднюю часть помещают коллоидный раствор. В боковых частях, в которых непрерывно пропускается чистая вода (растворитель), находятся электроды. При замыкании тока ионы электролита-кристаллоида беспрепятственно проходят через мембрану, а коллоид остается в средней части.

Электродиализ применяется для получения в чистом виде клея и желатина, очистки дубильных веществ, некоторых красителей эфиров, целлюлозы и т. п.

б) **Ультрафильтрация.** Ультрафильтрацией называется процесс отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды путем фильтрования коллоидных растворов через полупроницаемые мембраны. При ультрафильтрации коллоидные частицы остаются на фильтре (мембране), а фильтрат, содержащий электролиты, переходит в растворитель.

Для ускорения ультрафильтрацию проводят под давлением. Разность давлений получают, либо создавая разрежение под фильтром (ультрафильтрация под вакуумом), либо производя давление на фильтрующийся раствор (ультрафильтрация под давлением).

Для ультрафильтрации под вакуумом чаще применяют специальную воронку, которую на пробке вставляют в сосуд (например, колбу Бунзена), соединенный с вакуумным насосом. Внутри воронки, в которую положено фарфоровое или эбонитовое сито, обыкновенный фильтр (мембрана), наливают коллоидный раствор. В колбе Бунзена создается вакуум. Ультрафильтрат проходит через поры фильтра и собирается в колбе Бунзена, а дисперсная фаза остается в воронке.

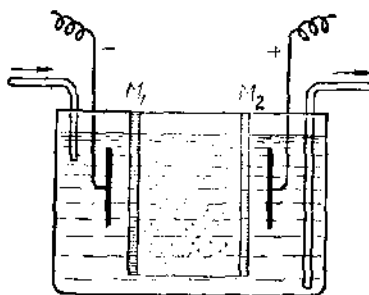


Рис. 105. Схема электродиализатора:

M_1 и M_2 — мембраны

Глава XII

ОПТИЧЕСКИЕ, КИНЕТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

† I. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Светорассеяние в дисперсных системах

По оптическим свойствам дисперсные системы существенно отличаются от растворов. Это различие определяется, с одной стороны, размерами частиц дисперсной фазы и, с другой стороны, длиной волн светового потока. Если размеры частиц больше длины световой волны, свет отражается от поверхности частицы под определенным углом, а угол отражения зависит от угла падения световой волны. Такое явление наблюдается в грубодисперсных системах как суспензии и эмульсии, чем и обуславливается их мутность и непрозрачность.

В коллоидно-дисперсных системах частицы по своим размерам меньше длины световой волны, поэтому они не отражают света, вследствие чего эти системы прозрачны. Световая волна огибает частицу, рассеивая свет во всех направлениях.

Так как частицы коллоидных систем имеют размеры не более 0,1 мкм, а длина лучей видимости света находится в пределах от 0,4 мкм в фиолетовой части спектра до 0,7 мкм в красной, то в коллоидных системах наблюдается только светорассеяние, а не отражение световых лучей, как в грубодисперсных системах.

Так, если в темноте при помощи линзы направить пучок светового луча на прозрачный коллоидный раствор, то он становится видимым в этом растворе, если рассматривать его сбоку на тем-

ном фоне (рис. 106). Причиной этого явления и служит рассеяние света коллоидными частицами. Рассеяние света мелкими частицами было впервые описано М. В. Ломоносовым. Более детально это явление исследовали М. Фарадей (1857) при изучении полученного им коллоидного золота и его ученик Д. Тиндаль (1869) при изучении природы туманов. По имени двух этих ученых светящийся в жидкости конус называют **к о н у с о м**

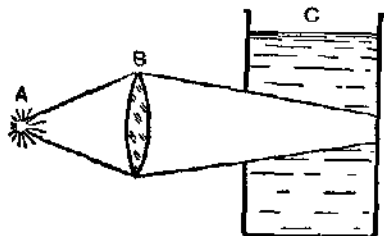


Рис. 106. Эффект Фарадея — Тиндаля:

А — источник света; В — линза;
С — раствор коллоидный

Фарадея — Тиндала, а само явление — эффектом Фарадея — Тиндала.

Подобное явление мы наблюдаем при прохождении тонкого пучка светового луча в темном помещении (например, в кинотеатре) или луча прожектора на темном фоне ночного неба. В таком тонком пучке мы различаем светящиеся отдельные пылинки.

Если бы в воздухе не было пыли, то путь луча вообще не был бы виден. Чистый воздух оптически пуст. Оптически пустой средой является чистая вода и истинный водный раствор, так как световой луч, проходя через воду или истинный раствор, не дает светящегося конуса.

Явление рассеяния света мельчайшими частицами и лежит в основе эффекта Фарадея — Тиндала.

Интенсивность светорассеяния зависит не только от размеров длины световой волны и размеров коллоидных частиц, но и от ряда других факторов. Взаимно связь этих факторов выражается в общем виде формулой, предложенной английским физиком Д. Рэлеем:

$$I = K \frac{n^2 V^2}{\lambda^4},$$

где I — интенсивность рассеянного света; K — константа, зависящая от интенсивности падающего света и от разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; n — число частиц в единице объема; V — объем частицы дисперсной фазы; λ — длина волны падающего света.

Из этой формулы видно, что интенсивность светорассеяния при прочих равных условиях прямо пропорциональна квадрату объема частиц.

Отсюда следует, что для растворов, где объем частиц растворенного вещества очень незначителен и равен величине объему частиц растворителя, светорассеяние практически не наблюдается.

Доля рассеяния света, как следует из формулы, с большой длиной волны меньше, чем для лучей с малой длиной волны; так, например, красные или желтые лучи рассеиваются слабее голубых или фиолетовых. Отсюда следует, что при рассеянии белого света рассеянный свет должен получить голубоватый оттенок. Это подтверждается наблюдением. Например, при освещении золь белым (смешанным) светом образующийся конус Фарадея — Тиндала имеет голубоватую окраску; золи серы, мастики и другие в отраженном свете кажутся голубоватыми; разбавленное молоко приобретает также синеватый оттенок. Голубой цвет неба и синий цвет морской воды объясняется явлением светорассеяния. Различные окраски при рассматривании растворов в проходящем и отраженном свете, обусловленное светорассеянием, получило название *опалесценции*.

Если вещество коллоида окрашено, то коллоидный раствор обладает интенсивной окраской. Таковы, например, оранжевые

золи сульфида мышьяка или темно-коричневые золи оксида железа (III). Зависимость окраски коллоидных растворов от степени дисперсности хорошо выражена в золях золота; грубодисперсные растворы коллоидного золота имеют синюю окраску, более диспергированные — фиолетовую, высокодисперсные — ярко-красную.

На явлении светорассеяния основано применение методов изучения коллоидных растворов: ультрамикроскопии и нефелометрии.

§ 2. Ультрамикроскопия

Коллоидные частицы, размеры которых много меньше длины волны видимого светового луча, нельзя увидеть даже в самый сильный оптический микроскоп при наблюдении в проходящем свете. Это связано с тем, что световые волны огибают коллоидные частицы (явление дифракции), не давая тени. Свет же, рассеиваемый каждой отдельной частицей, очень слаб, и он не заметен на фоне проходящего света. Для того чтобы заметить свет, рассеянный частицами, нужно рассматривать их в микроскоп на темном фоне (при боковом освещении). При этом наблюдаются только светящиеся точки, центром которых являются коллоидные частицы. Сконструированный на этом принципе прибор называется ультрамикроскопом.

Схема его устройства изображена на рисунке 107. Небольшой плоскостенный сосудик (кювета) 1 с коллоидным раствором освещают сбоку интенсивным пучком света от электрической дуги 2, проходящим через линзы 3, и наблюдают при помощи микроскопа на темном фоне. Между линзами 3 помещена диафрагма (щель) 4, позволяющая освещать на кювете строго определенный объем золя.

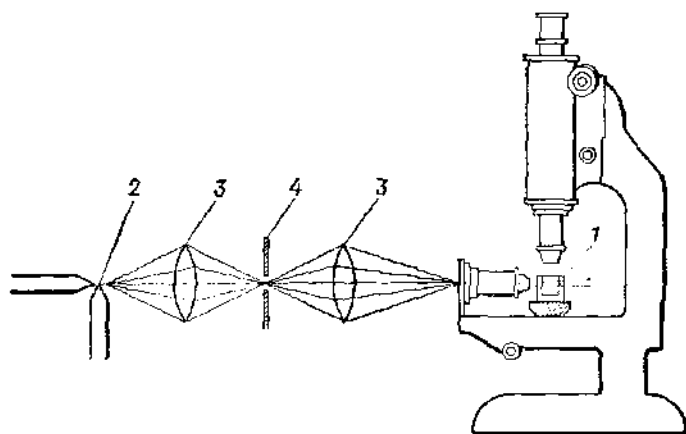


Рис. 107. Схема ультрамикроскопии:

1 — кювета с исследуемым раствором; 2 — источник света;
3 — линза; 4 — диафрагма

При наблюдении в ультрамикроскоп коллоидные частицы видны на темном фоне как световые точки, находящиеся в состоянии интенсивного и беспорядочного броуновского движения.

В связи с тем что в ультрамикроскоп мы видим только светящуюся точку, но не саму частицу, величина, форма и цвет световых изображений не могут давать непосредственного представления об истинных размерах и форме самих частиц.

При помощи ультрамикроскопа можно определить размеры коллоидных частиц. Для этого берут золь известной, не очень большой концентрации, выраженной в граммах на литр раствора. Наблюдая исследуемый коллоидный раствор в ультрамикроскоп, подсчитывают число светящихся точек в данном объеме, что равно числу коллоидных частиц.

Зная массу дисперсной фазы (коллоидно-растворенного вещества) в 1 л объема, можно вычислить массу m частиц, содержащихся в исследуемом объеме:

$$m = nVd, \quad (1)$$

где m — масса всех частиц; n — подсчитанное число частиц; V — объем одной частицы; d — плотность вещества частиц (плотность дисперсной фазы).

Отсюда легко вычислить объем частицы:

$$V = \frac{m}{nd}$$

Если частица имеет форму шара, то, зная объем, можно определить ее радиус r :

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3,$$

или

$$\frac{m}{nd} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Отсюда

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{m}{\pi nd}} \quad (2)$$

§ 3. Нефелометрия

Коллоидные системы можно исследовать методом нефелометрии, основанным на сравнении интенсивности светорассеяния, так как интенсивность светорассеяния зависит от степени дисперсности и концентрации золя.

Такие измерения проводятся в приборах, называемых нефелометрами.

С помощью таких приборов определяют относительную яркость рассеянного света в исследуемом растворе по сравнению с яркостью света в стандартном растворе.

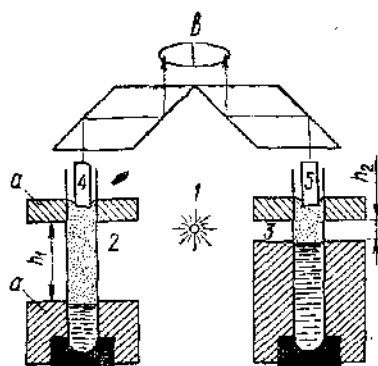


Рис. 108. Схема нефелометра:
1 — источник света; 2 и 3 — раздви-
гающиеся щели; 4 и 5 — стеклянные
цилиндрики

один темнее, другой светлее. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу частиц в единице объема. Поэтому освещаемость полукругов будет одинаковой в том случае, если пучки лучей, падающих в исследуемый и стандартный золи, будут рассеяны одинаковым числом частиц. Тогда для золя с меньшим числом частиц в единице объема высота столба жидкости должна быть больше, а для золя с большим числом частиц в единице объема высота столба жидкости должна быть меньше.

Таким образом, при условии, что освещенность обоих полу- кругов одинакова, отношение высот должно быть обратно propor- ционально числу частиц в единице объема:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{C_2}{C_1}, \quad (3)$$

где h_1 , h_2 — высота жидкости в сосудах; C_1 и C_2 — концентрация золей.

Из вышеприведенного отношения находят искомую концент- рацию.

II. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Броуновское движение

К молекулярно-кинетическим свойствам коллоидных систем относятся те свойства, которые относятся и к свойствам истинных растворов.

Если рассматривать в микроскоп тонкую суспензию (например, мастику) или эмульсию (например, разбавленное водой молоко),

Нефелометр имеет два одина- ковых цилиндрических сосуди- ка, один из которых наполняется ис- следуемым коллоидным раствором, а другой — стандартным. Сосуди- ки освещаются сбоку сильным пуч- ком параллельных лучей, при этом наблюдается явление Фарадея — Тиндалля.

Рассеянный золем свет попада- ет в оптическую часть прибора, находящуюся над сосудиками (рис. 108).

Если золи имеют различную концентрацию, то интенсивность светорассеяния будет различна и в окуляр будут видны два раз- личио освещенных полукруга —

то ясно видно, что частицы, находящиеся в жидкости, совершают разнообразные беспорядочные движения. Это явление было открыто английским ботаником Р. Броуном (1827) и получило название броуновского движения.

Многочисленные исследования показали, что броуновское движение не зависит от природы вещества, а определяется следующими факторами: размерами частиц, температурой и вязкостью той среды, в которой они взвешены. Чем меньше частицы, тем энергичнее их движение. Отсюда следует, что в коллоидных растворах броуновское движение усиливается с возрастанием дисперсности вещества, находящегося в растворе. Далее, чем меньше вязкость и выше температура, тем интенсивнее движутся частицы.

Основными свойствами броуновского движения являются хаотичность и незатухаемость во времени. Причины броуновского движения долгое время оставались неясными, хотя Р. Броуном и было показано, что это движение не обусловлено взаимным притяжением и отталкиванием частиц, движением конвекционных токов жидкости, действием капиллярных сил, выделением пузырьков воздуха и т. д. Позднее было доказано, что оно не может быть объяснено колебанием температуры или света, а также электрическими или химическими явлениями.

Теория броуновского движения была разработана А. Эйнштейном и М. Смолуховским (1906) и экспериментально подтверждена работами Ж. Перрена, Т. Сведберга и других ученых.

Было установлено, что броуновское движение коллоидных частиц вызывается беспорядочными ударами молекул окружающей среды, находящихся в тепловом движении.

Значит, броуновское движение в коллоидах отражает характер и законы теплового движения обычных молекул. Основное уравнение теории броуновского движения, выведенное А. Эйнштейном и М. Смолуховским (1906), имеет следующий вид:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\Delta t}{3\pi\eta r}}, \quad (4)$$

где $\overline{\Delta x}$ — величина среднего смещения частицы; Δt — промежуток времени между двумя отсчетами; r — радиус частицы; η — вязкость жидкости; N_A — число Авогадро.

§ 2. Диффузия в золях

Изучение броуновского движения показывает, что диффузия, приводящая к равновесному распределению растворенного вещества по всему объему раствора, свойственна как истинным, так и коллоидным растворам. Однако скорость диффузии в случае коллоидных растворов будет, очевидно, во много раз меньше, чем в молекулярно-дисперсных растворах. Причиной диффузии является тепловое движение частиц.

Вследствие того что частицы коллоидной системы обладают значительно большими размерами и значительно большей массой, чем молекулы растворенного вещества в истинном растворе, скорости теплового движения коллоидных частиц будут во много раз меньше скорости движения молекул. Чем крупнее частицы и чем соответственно меньше скорость их движения, тем меньше и скорость их диффузии.

Зависимость скорости диффузии от величины частиц коллоида была впервые установлена И. Г. Борщовым (1869). Зависимость эта относится не только к коллоидным системам, но и к истинным растворам, для которых также легко устанавливается обратная связь между величиной молекулы растворенного вещества и скоростью диффузии (табл. 46).

С количественной стороны скорость диффузии золей подчиняется закону А. Фика (1855), согласно которому количество вещества Δm , диффундирующего через данное поперечное сечение q , пропорционально поперечному сечению, падению концентрации $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ на расстоянии Δx и времени Δt :

$$\Delta m = D \cdot q \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot \Delta t, \quad (5)$$

Таблица 46

Кристаллоиды	Скорость диффузии	Коллоиды	Скорость диффузии
NaCl Сахароза	0,43 0,14	Альбумин Карамель	0,02 0,01

где D — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии. Численно коэффициент диффузии равен количеству вещества, проходящего в единицу времени (1 сек) через поперечное сечение в 1 см^2 при градиенте концентрации $\frac{\Delta C}{\Delta x}$, равному единице, т. е. при уменьшении концентрации на единицу на каждый 1 см длины (размерность коэффициента диффузии $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$).

§ 3. Осмотическое давление золей

Вследствие того что коллоидные растворы по своим молекулярно-кинетическим свойствам принципиально ничем не отличаются от истинных растворов, можно применить к коллоидным растворам формулу Я. Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм.}} = CRT$$

Исследования показали, что осмотическое давление коллоидных растворов много меньше, чем осмотическое давление истинных

растворов. Например, 1%-ный коллоидный раствор золя золота с частицами в 1 мкм имеет осмотическое давление, меньшее примерно в 20 раз осмотического давления 1%-ного раствора сахара при этих же условиях.

Причина малых значений осмотического давления у коллоидных растворов состоит в том, что при одинаковой концентрации массы в коллоидном растворе содержится во много раз меньшее число частиц коллоида, чем число молекул растворенного вещества в истинном растворе.

Это, в свою очередь, является результатом того, что коллоидная частица по сравнению с обычной молекулой обладает очень большой массой.

Коллоидные растворы нельзя приготовить в больших концентрациях, поэтому их осмотическое давление настолько незначительно, что производить наблюдения в обычных условиях очень трудно.

Относительно малая концентрация коллоидных растворов обуславливает собой малые значения не только осмотического давления коллоидных растворов, но и ряда других свойств их, связанных между собой. Так, например, понижение давления пара, понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения у коллоидных растворов, в особенности у золь, практически неизмеримы. Например, понижение температуры замерзания золя золота концентрации 1 г/л при размере частиц 4 мкм равно всего 0,000004 °C.

§ 4. Седиментация

Кинетическая устойчивость системы зависит от действия двух факторов, направленных взаимно противоположно: силы тяжести, под действием которой частицы оседают, и диффузии, при которой частицы стремятся разойтись по всему объему и противодействовать оседанию. Процесс оседания частиц под действием силы тяжести носит название с е д и м е н т а ц и и (от лат. Sedimentatio). Скорость его зависит от размеров частиц: более крупные частицы оседают быстрее, чем мелкие. Диффузия же протекает с большей скоростью в случае более мелких частиц и замедляется с увеличением размера частиц. Если степень дисперсности мала (диаметр частиц больше 4 мкм), то такие частицы не совершают броуновского движения и их способность к диффузии равна нулю. Здесь сила тяжести резко преобладает над силами диффузии. При достаточно высокой степени дисперсности частиц броуновское движение, как движение диффузионное, приводит к выравниванию концентраций во всем объеме. Однако в достаточно толстых слоях полного выравнивания не достигается. Здесь в результате взаимодействия между силой тяжести и силой диффузии устанавливается некоторое состояние равновесия, характеризующееся постепенным уменьшением концентрации в направлении от нижних слоев

к верхним. Это седиментационное равновесие; оно характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии, когда через единицу поверхности сечения в единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком (в силу различной концентрации). Это явление наблюдается не только в коллоидных растворах, но и в молекулярно-дисперсных системах.

Распределение частиц в зависимости от высоты подчиняется гилсометрическому, или барометрическому, закону, выведенному П. Лапласом:

$$h = \frac{RT \ln \frac{c_1}{c_2}}{Mg}, \quad (6)$$

где c_1 — концентрация дисперсной системы на исходном уровне; c_2 — концентрация этой системы на высоте h ; M — масса моля вещества; g — ускорение силы тяжести.

Закон этот отвечает на вопрос: на какую высоту h нужно поднять, чтобы давление или концентрация упала вдвое? Так, например, уменьшение концентрации кислорода воздуха в земной атмосфере, а следовательно, и давления вдвое происходит по мере удаления от поверхности земли на 5 км. Изменение концентрации с высотой будет тем больше, чем больше масса частиц. Так, в суспензии гуммигута с частицами, в миллиарды раз превосходящими по массе молекулы кислорода, падение концентрации наполовину происходит не на 5 км, как у кислорода воздуха, а всего лишь на 30 мкм. В таблице 47 приведены величины для систем самой разнообразной степени дисперсности.

Таблица 47

Седиментационное равновесие

Диспергированное вещество в воде	Диаметр частиц в мкм	Высота, на которой частичная концентрация убывает в два раза, в см
Кислород	0,27	50 000 (5 км)
Тонкодисперсный золь золота	1,86	215
Золь золота средней дисперсности	8,35	2,5
Грубодисперсный золь золота	186	$2 \cdot 10^{-5}$ (0,2 мкм)
Суспензии гуммигута	230	$3 \cdot 10^{-9}$ (30 мкм)

Грубодисперсный золь золота, несмотря на меньший размер частиц, имеет значение h в 150 раз меньше, чем для суспензии гуммигута. Это обусловлено значительно большей плотностью золота ($d = 19$) по сравнению с гуммигутом ($d = 1,2 - 1,5$).

При увеличении высоты столба дисперсной системы в арифметической прогрессии концентрация диспергированного вещества убывает в геометрической прогрессии.

Седиментационное равновесие в дисперсных системах впервые изучил Ж. Перрен; он работал с эмульсиями гуммигута и мастики в воде. Путем фракционированного центрифугирования был получен ряд эмульсий, в которых шарообразные частицы, видимые под микроскопом, имели приблизительно одинаковые размеры. Схема опыта изображена на рисунке 109.

В плоскую кювету с глубиной в 0,1 мм помещена капля эмульсии. Микроскоп позволяет наблюдать только весьма тонкий слой жидкости (порядка 1—2 мкм).

Последовательно передвигая тубус микроскопа посредством микрометрического винта, можно наблюдать и фотографировать слой частиц разных уровней и на этих фотографиях подсчитать количество частиц эмульсии. Например, в одном из своих многочисленных опытов Ж. Перрен подсчитал количество частиц эмульсий гуммигута диаметром 0,28 мкм на следующих высотах, равноотстоящих от дна кюветы (в микронах): 5; 30; 55; 106.

Подсчитывая число частиц на разных глубинах, можно определить число Авогадро — N_A .

Ж. Перрен получил в этих опытах значения N_A , близкие к полученным другими методами, и тем блестяще подтвердил универсальность молекулярно-кинетической теории и применимость ее к коллоидным растворам.

Коллоидные системы обычно содержат частицы различных размеров и являются, таким образом, полидисперсными системами. Если к такой полидисперсной системе приложить некоторую постоянную силу (земного притяжения, центробежную), то частицы одинаковой величины будут оседать с одинаковой скоростью, но быстрее всего осадут крупные и медленнее — мелкие и, следовательно, частиц среднего размера в верхней части раствора при равновесии будет меньше, чем в нижней (рис. 110).

Кроме того, чем меньше частицы, тем больший срок требуется для установления равновесия. Скорость оседания частиц оказывается пропорциональной квадрату их диаметра.

В грубодисперсных растворах скорость установления равновесия сравнительно большая и равновесие устанавливается в течение нескольких минут или часов. В тонкодисперсных растворах она мала, и для достижения равновесия требуются годы или даже десятки лет (табл. 48).

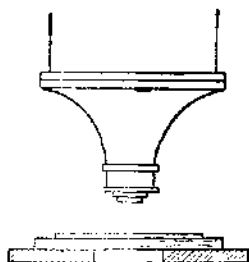


Рис. 109. Схема опыта Перрена

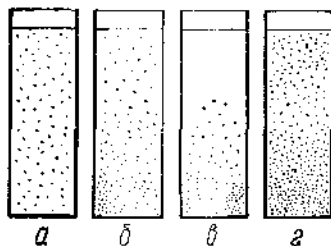


Рис. 110. Седиментационное равновесие:

а, б, в — распределение каждого из классов частиц, присутствующих в золе; г — суммарная картина распределения

Таблица 48

Зависимость скорости оседания металлических частиц в воде от их размера

Радиус шарообразной частицы	Скорость оседания в см/сек	Время прохождения частицей пути в 1 см
10 мкм	$1,706 \cdot 10^{-1}$	5,86 сек
1 мкм	$1,706 \cdot 10^{-2}$	9,8 мин
100 мкм	$1,706 \cdot 10^{-5}$	16 ч
10 мкм	$1,706 \cdot 10^{-7}$	68 дней
1 мкм	$1,706 \cdot 10^{-9}$	19 лет

В тонкодисперсных системах практически никогда не наблюдается седиментационного разделения, так как в обычных условиях хранения механические сотрясения, естественные колебания температуры и связанные с ними конвекционные токи препятствуют установлению седиментационного равновесия.

Чтобы быстрее достигнуть седиментационное равновесие, применяют центрифуги и ультрацентрифуги, в которых развивается центробежная сила примерно в 1 000 000 раз больше силы тяжести. Проведение седиментации с помощью центрифугирования было предложено А. В. Думанским (1910). С помощью этого метода стало возможным определить молекулярную массу, а следовательно, и размер частиц некоторых высокомолекулярных соединений (табл. 49), чего нельзя было сделать другими методами.

Таблица 49

Масса 1 моль белковых веществ, определенная с помощью ультрацентрифуги

Вещество	Масса моля	Вещество	Масса моля
Пепсин	39 200	Фитоциан	279 000
Яичный альбумин	43 500	Октопус гемоцианин ¹	2 785 000
Гемоглобин	68 100	Геликс-гемоцианин ¹	6 630 000

Процессы седиментации и возможность ускорения их при действии центробежной силы уже давно были известны и нашли разнообразное практическое применение. Так, например, на основе принципа ускорения седиментации в результате центробежной силы основано действие молочного сепаратора. В сепараторе жир, эмульгированный в молоке, под действием центробежной силы концентрируется в виде сливок гораздо быстрее, чем при естественном отстое молока.

Наблюдение за скоростью оседания (или всплывания) частиц суспензии или эмульсии дало возможность количественного опре-

¹ Природные красители, содержащиеся в крови осьминога (октопус) и улитки (геликс).

деления содержания частиц различного размера в данной дисперсной системе. Этот седиментометрический, или седиментационный, анализ получил наиболее полное развитие в работах Н. А. Фигуровского.

III. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

§ 1. Электрокинетические явления

Наличие электрического заряда у дисперсных частиц впервые доказал профессор Московского университета Ф. Ф. Рейсс (1807). Он произвел следующий опыт. В кусок влажной глины были помещены два отрезка стеклянной трубки *A* и *K* (рис. 111), в которые насыпали хорошо промытый песок и затем налили в них до одинакового уровня воды. После того как в трубках *A* и *K* с совершенно прозрачной над песком водой были опущены электроды от volta-столба (источника электрической энергии) и включен ток, Ф. Ф. Рейсс наблюдал, что в трубке *A* с положительно заряженным электродом вода стала мутнеть, сквозь слой песка начинали проникать частички глины, образуя суспензию в воде. Одновременно уровень в трубке *A* понижался, а в трубке *K* повышался, происходило перемещение воды навстречу частицам глины. Этот опыт показал, что частицы глины в воде несут отрицательный заряд. Дальнейшие исследования показали, что и коллоидные частицы несут на себе заряды.

Движение заряженных дисперсных частиц в дисперсионной среде под действием внешнего электрического поля называется э л е к т р о ф о р е з о м, а движение жидкости через пористое твердое тело — э л е к т р о о с м о с о м.

Помимо электрофореза и электроосмоса, известны еще два явления, наблюдаемые в тех случаях, когда движение одной из фаз относительно другой обуславливает появление разности потенциалов. Так, если частицы твердого тела быстро оседают на дно, то возникает определенная разность потенциалов на границе раздела фаз. В этом случае мы имеем дело с потенциалом оседания. Указанное явление обратно электрофорезу. При электрофорезе перемещение частиц обуславливалось наложением внешней разности потенциалов как результат действия электрического поля. При потенциале оседания, наоборот, осуществляя взаимное перемещение фаз, мы тем самым вызываем возникновение электрического поля.

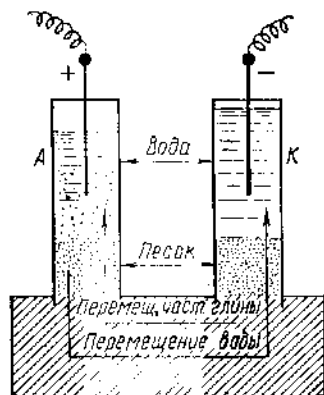


Рис. 111. Опыт Рейсса

Если жидкость протекает через капилляр (что можно осуществить, применяя давление), то на концах капилляра появляется разность потенциалов, препятствующая протеканию жидкости. В этом случае мы имеем дело с потенциалом протекания. Указанное явление обратное электроосмосу. При электроосмосе движение жидкости вызывается наложением внешней разности потенциалов, а здесь движение жидкости обуславливает появление разности потенциалов.

Явления взаимного перемещения твердой и жидкой фаз, связанные с электрическими явлениями вообще, называются **электрокинетическими**.

Возникновение заряда у коллоидных частиц обуславливается избирательной адсорбцией ионов определенного знака из дисперсионной среды или же диссоциацией поверхностных молекул, образующих частицу. Коллоидная частица (мицелла) в целом электронейтральна, так как к ней притягиваются ионы противоположного знака. Таким образом, вокруг частицы возникает двойной электрический слой, внутренняя обкладка которого расположена на поверхности частицы, а внешняя граничит с жидкостью, окружающей частицу. Этот внешний слой ионов называется **диффузным**. При этом заряд частицы будет равен и противоположен по знаку заряду диффузного слоя.

Адсорбция ионов зависит как от природы адсорбента, так и от природы и заряда иона. Она определяется полярностью молекул адсорбента, а также способностью иона образовывать координационные связи с веществом коллоидной частицы. Адсорбция возрастает с увеличением заряда и с уменьшением радиуса гидратированного иона. Так, в ряду катионов щелочных металлов адсорбционная способность возрастает от Li^+ к Cs^+ , а в ряду катионов щелочноземельных металлов — от Ca^{2+} к Ba^{2+} . Адсорбционная способность однозарядных анионов увеличивается в ряду:



В этом ряду способность анионов поляризоваться в электрическом поле увеличивается, что приводит к увеличению электростатического взаимодействия между полярными молекулами адсорбента и анионами.

В тех случаях, когда в растворе содержится ион, входящий в состав кристаллической решетки адсорбента, происходит достройка его решетки этими ионами и поверхность приобретает заряд.

Далее благодаря электростатическому притяжению возникает второй адсорбционный и диффузный слой из ионов противоположного знака. Так, в растворе иодида калия твердые частицы иодида серебра будут адсорбировать ионы I^- , а в растворе нитрата серебра — ионы Ag^+ .

В рассмотренном случае ионы первого адсорбционного слоя входят в состав твердой фазы.

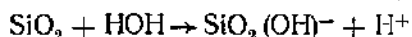
Достройка кристаллической решетки адсорбента возможна и сходными ионами, например в случае иодида серебра анионами Cl^- , Br^- .

На рисунке 99 приведена схема строения коллоидной частицы иодида серебра. В результате адсорбции ионов I^- на поверхности частицы из иодида серебра возник отрицательный заряд. Второй адсорбционный и диффузный слой образованы ионами K^+ .

Частица может приобрести заряд и в результате ионизации ее поверхностных молекул или атомов. В качестве примера могут служить некоторые металлы в мелкодисперсном состоянии. Ионы металла под действием воды переходят в жидкую фазу, а электроны остаются в металлической фазе. При этом металл заряжается отрицательно, а раствор — положительно (рис. 49).

Примером образования поверхностного электрического заряда у нерастворимого вещества за счет ионизации является оксид кремния (IV) в воде. Поверхностный слой SiO_2 взаимодействует с водой с образованием поверхностного соединения $\text{SiO}_2(\text{OH})^-$, прочно

удерживающегося химическими связями —O—Si— :



Ионы H^+ образуют второй адсорбционный и диффузионный слой.

При электрофорезе ионы диффузного слоя и частица с адсорбционными слоями на ней движутся в противоположные стороны (рис. 112).

§ 2. Дзета-потенциал

Как уже указывалось (гл. VII, стр. 179), общий скачок потенциала в двойном электрическом слое ϕ (или термодинамический потенциал) равен сумме скачков потенциала в адсорбционном (гельм-

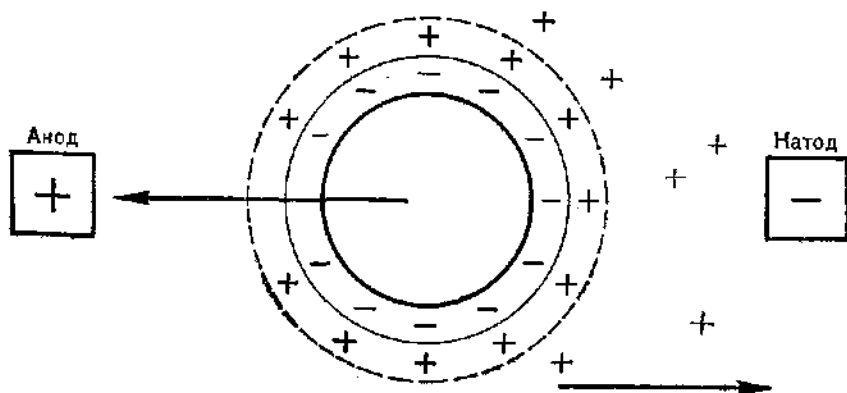


Рис. 112. Схема движения коллоидной частицы в электрическом поле при электролизе

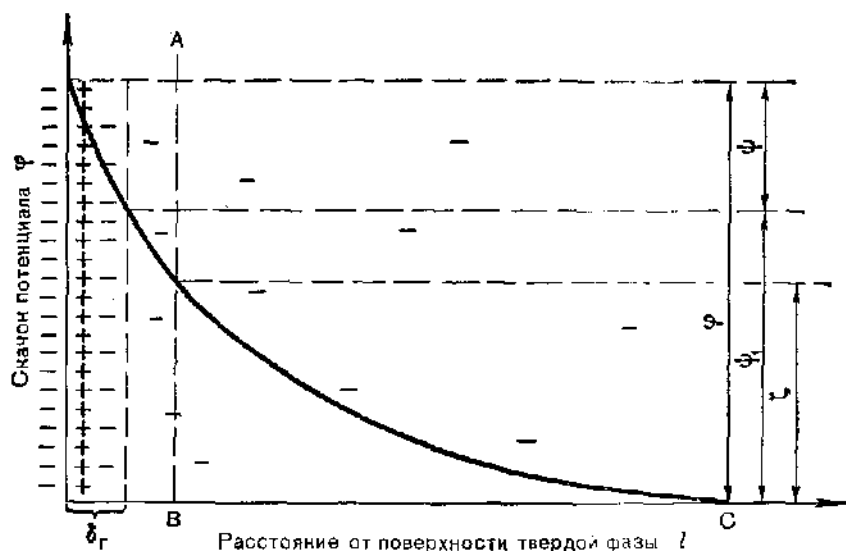


Рис. 113. Строение двойного электрического слоя и падение в нем потенциала по Штерну:

δ_{Γ} — толщина слоя Гельмгольца. Линия АВ является границей между неподвижным и подвижным слоем

гольцевском) слое Ψ и в диффузном слое Ψ_1 . Из гидродинамики известно, что плоскость скольжения (рис. 113 — линия АВ) движущегося твердого тела в жидкости проходит не по границе адсорбционный слой Гельмгольца — диффузный слой, а на некотором расстоянии от нее. Скачок потенциала на границе неподвижный — подвижный слой жидкости называется **электрoкинeтичeским**, или **дзeтa-пoтeнциaлoм** (ξ -потенциал).

Величина ξ -потенциала немного меньше, чем падение потенциала в диффузном слое Ψ_1 (рис. 113). Скорость электрофореза прямо связана с величиной дзета-потенциала, и поэтому его определяют опытным путем по скорости движения коллоидных частиц в электрическом поле:

$$\xi = \frac{6\eta u l}{DE}, \quad (7)$$

где η — вязкость жидкости; u — скорость движения частицы; E — напряжение; D — диэлектрическая проницаемость жидкости; l — расстояние между электродами. Коэффициент 6η является числовым множителем из закона Стокса для шарообразных частиц. Дзета-потенциал зависит от тех же факторов, что и Ψ_1 -потенциал. Он уменьшается при понижении температуры, при увеличении концентрации противоионов в растворе и их заряда. При повышении температуры увеличение кинетической энергии противоионов смещает их адсорбционное равновесие в сторону десорбции. Увеличение концентрации противоионов сопровождается смещением

равновесия в сторону адсорбции и переходом их в адсорбционный слой. С повышением заряда противоионов последние сильнее притягиваются потенциалопределяющими ионами адсорбционного слоя, а следовательно, прочнее адсорбируются. При этом влияние ионов на ζ -потенциал возрастает в гораздо большей степени, чем возрастает их заряд. Так, для ионов K^+ , Ba^{2+} , Al^{3+} их заряды относятся как 1 : 2 : 3, а концентрации, производящие одинаковое действие, относятся как 800 : 25 : 1. Величина дзета-потенциала, таким образом, тесно связана с толщиной диффузного слоя и обычно составляет несколько десятков милливольт (50 — 70 мВ). Если диффузный слой предельно сжат, то $\zeta = 0$.

Диффузный слой как бы связывает коллоидные частицы со всей дисперсионной средой и тем самым препятствует их слипанию. Следовательно, с уменьшением электрокинетического потенциала должна уменьшаться и устойчивость коллоидной системы.

Знак дзета-потенциала зависит от химической природы твердой фазы. Кислые вещества (кремниевая кислота, мастика, танин, сульфиды металлов, золото, сера и другие, т. е. такие, у которых коллоидный характер присущ аниону) приобретают в воде отрицательный заряд.

Особенно ясно проявляется зависимость знака дзета-потенциала твердой фазы от ее химического характера при рассмотрении группы амфотерных высокомолекулярных соединений, которые в зависимости от условий опыта переносятся то к аноду, то к катоду. Сюда относятся белки, в состав которых входят группы и кислотного характера (карбоксильные), и основного (аминные). Сюда же надо отнести почвенные коллоиды состава m (Fe , Al_2O_3) и SiO_2 , которые при определенных условиях могут иметь тот или иной заряд.

§ 3. Изозлектрическое состояние

При рассмотрении процесса образования иодида серебра по уравнению $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$ заряд гранулы определялся тем ионом, который в начале реакции был взят в избытке.

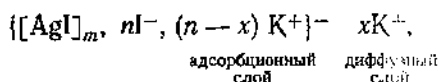
Если взять небольшой избыток раствора нитрата серебра, то потенциалопределяющим ионом будет Ag^+ , коллоидная частица будет заряжена положительно. Если же взять небольшой избыток раствора иодида калия, то потенциалопределяющим ионом будет I^- и частица будет заряжена отрицательно.

Но если растворы нитрата серебра и иодида калия взяты в эквивалентных количествах, устойчивой коллоидной системы не образуется. Образовавшиеся коллоидные частицы не несут электрических зарядов, т. е. электрокинетический потенциал равен нулю. Состояние коллоидной системы, при котором электрокинетический потенциал частиц равен нулю, называется и з о э л е к т р и ч е с к и м.

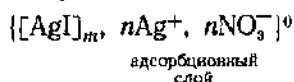
Изоэлектрическое состояние наступает у коллоидов с заряженными частицами, если к ним прибавить электролит. Рассмотрим некоторые примеры перехода золь в изоэлектрическое состояние.

1. Мицелла иодида серебра (отрицательно заряженная):

а) переход мицеллы в изоэлектрическое состояние ($x \rightarrow 0$; $n - x \rightarrow n$):



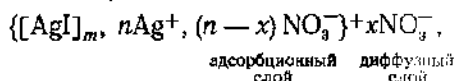
б) мицелла в изоэлектрическом состоянии ($x = 0$; $n - x = n$):



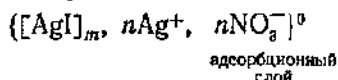
2. Мицелла иодида серебра (положительно заряженная):

а) переход мицеллы в изоэлектрическое состояние:

($x \rightarrow 0$; $n - x \rightarrow n$)

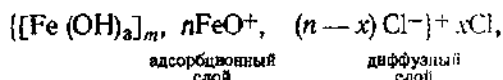


б) мицелла в изоэлектрическом состоянии ($x = 0$; $n - x = n$):

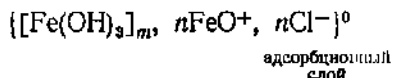


3. Мицелла гидроксида железа (III):

а) переход мицеллы в изоэлектрическое состояние ($x \rightarrow 0$, $n - x \rightarrow n$):



б) мицелла в изоэлектрическом состоянии ($x = 0$; $n - x = n$):



При увеличении концентрации ионов в растворе величина x уменьшается (часть противоионов перешла из диффузного в адсорбционный слой), а величина $n - x$ возрастает, приближаясь к n . В изоэлектрическом состоянии $x = 0$ и $n - x = n$. Диффузного слоя нет: мицелла сжалась до размеров гранулы. Ионный стабилизатор при этом целиком сосредоточен в адсорбционном слое и находится в нем в недиссоциированном состоянии. Двойной электрический слой весь включен в адсорбционный. Скорость электрофореза (или электроосмоса) становится равной нулю. Электрокинетический потенциал дисперсной фазы равен нулю. Заряд гранулы также равен нулю.

Частицу, находящуюся в изоэлектрическом состоянии, можно рассматривать как разряженную частицу, поэтому говорят о разряжающем действии электролитов на коллоидные частицы. Однако такое разряжение частицы не сопровождается снятием с ее поверхности ионов. Число потенциалобразующих ионов остается неизменным, но они полностью нейтрализованы противоионами, находящимися в непосредственной близости к ядру мицеллы. Этим объясняется тот факт, что прибавление электролитов сильно изменяет значение электрокинетического потенциала, в то время как величина адсорбционного (термодинамического) потенциала остается неизменной. В изоэлектрическом состоянии золи неустойчивы, и коллоиднорастворенное вещество легко выпадает в осадок.

Глава XIII

КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДОВ

§ 1. Понятие о кинетической и агрегативной устойчивости

Отличительным признаком коллоидно-дисперсных систем от молекулярно-дисперсных является их относительно малая устойчивость. Всякая мицелла представляет агрегат более или менее простых молекул, характерный для данного золя только в данный момент и для совершенно определенных условий. Изменение условий может привести к изменению их размеров и выпадению осадка. При этом осадки сохраняют химический состав дисперсной фазы.

Н. П. Песков (1922) ввел в науку о коллоидных системах понятия *кинетической* и *агрегативной устойчивости*. Кинетическая устойчивость — это устойчивость дисперсных систем по отношению к действию силы тяжести. Этот вид устойчивости объясняется наличием броуновского движения, благодаря чему диспергированные частицы способны противостоять действию сил тяжести или центробежных сил, вызывающих выделение мицелл из золя.

Факторами кинетической устойчивости коллоидов и суспензий, кроме броуновского движения, являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды и др. При этом наиболее существенное влияние на скорость расслаивания взвеси частиц оказывает дисперсность. С уменьшением размера частиц устойчивость взвеси быстро растет. У грубодисперсной суспензии кинетическая устойчивость очень мала, у коллоидного раствора велика. Системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, называют кинетически устойчивыми. Некоторые золи могут существовать десятки лет без выпадения частиц в осадок.

Агрегативная устойчивость — это способность данной системы в той или иной мере сохранять степень дисперс-

ности образующих ее мицелл. Этот вид устойчивости объясняется, с одной стороны, наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов, что мешает им соединиться в более крупные агрегаты, а с другой стороны, агрегативную устойчивость коллоидных систем можно объяснить тем, что вокруг коллоидных частиц могут образовываться тесно связанные с ним сольватные оболочки из молекул растворителя.

Исследования Б. В. Дерягина показали, что сольватные оболочки благодаря своей упругости и повышенной вязкости создают препятствие к слипанию частиц, производя «расклинивающее действие», выражающееся в раздвигании частиц.

Таким образом, факторы агрегативной устойчивости отличны от факторов кинетической устойчивости. Это отличие состоит в том, что если повышение температуры препятствует осаждению частиц, то оно способствует агрегированию их, если повышение интенсивности броуновского движения препятствует осаждению частиц, то слипание частиц происходит при столкновении в броуновском движении.

§ 2. Коагуляция и седиментация

Коллоидные системы обладают высокоразвитой поверхностью раздела на границе дисперсная фаза — жидкость. Это приводит к избытку свободной пограничной (межфазной) энергии. Поэтому в коллоидных системах постоянна тенденция к самопроизвольному уменьшению межфазной энергии. В связи с этим, когда при изменении какого-либо из условий мицеллы золя приходят между собой в соприкосновение, они соединяются друг с другом и образуют более крупные частицы. Этот процесс укрупнения носит название **к о а г у л я ц и и** (от латинского — *coagulatio* — свертывание, створаживание).

Процесс осаждения укрупнения частиц твердой фазы называется **с е д и м е н т а ц и е й**.

Изменения состояния коллоидных систем, связанные с уменьшением степени дисперсности твердой фазы, проходят две стадии: 1) укрупнение частиц (собственно коагуляция) и 2) выделение твердой фазы в осадок (седиментация). Степень коагуляции может быть различной, и процесс коагуляции коллоида на той или другой стадии является легкообратимым процессом. При этом не обязательно, чтобы при агрегации частиц с самого начала можно было наблюдать какие-либо внешние изменения в золе (изменение цвета, помутнение, выпадение осадка и т. д.). Этот период называется **п е р и о д о м с к р ы т о й к о а г у л я ц и и** в отличие от периода явной коагуляции, когда процесс агрегации приводит к таким изменениям системы, которые могут быть обнаружены визуально.

Коагуляцию можно вызвать действием на коллоидную систему агентов, различных по своей природе, например: длительным диа-

лизом, добавлением электролитов, добавлением неэлектролитов, механическим воздействием (размешиванием или встряхиванием), сильным охлаждением или нагреванием, пропусканием электрического тока, действием лучистой энергии. Иногда коагуляция происходит в результате химических изменений, протекающих в золе («старение»). Во всех случаях причиной коагуляции является уменьшение связи частиц с окружающей их дисперсионной средой. Поскольку главным условием устойчивости коллоидных растворов является их электрический заряд, постольку и основным методом их коагулирования будут различные приемы снятия их зарядов. Чаще всего для этой цели пользуются воздействием на коллоидный раствор электролитов.

§ 3. Коагуляция коллоидных растворов электролитами

Многочисленные исследования явления коагуляции показали, что почти все электролиты, взятые в достаточном количестве, способны коагулировать коллоидные растворы.

Прибавление к коллоидному раствору электролита влечет за собой увеличение концентрации противоионов во всех слоях и в том числе в слое адсорбционных (связанных) противоионов, что ведет к уменьшению дзета-потенциала.

Связь мицелл с окружающей их дисперсионной средой при этом уменьшается и наступает коагуляция. Явная коагуляция наступает, когда концентрация электролита начинает превышать некоторую минимальную величину. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию за определенный промежуток времени и выраженная в миллимолях на 1 л (*ммоль/л*), называется **порогом коагуляции** и золя данным электролитом.

Минимальной устойчивости частиц отвечает **изоэлектрическое состояние** ($\xi = 0$). Однако коагуляция наступает не в изоэлектрическом состоянии, а при значении дзета-потенциала, меньшем некоторого критического значения. Это значение дзета-потенциала получило название **критического потенциала коагуляции**.

Величина критического потенциала для зольей многих веществ лежит в пределах 25—30 мв.

Коагулирующей частью электролита является один из его ионов — тот, который несет заряд, противоположный по знаку заряду коллоидной частицы. Например, для коагуляции гидрозоля гидроксида железа (III), частицы которого несут положительный заряд, коагулирующим ионом электролита является его анион. Величина заряда коагулирующего иона обуславливает порог коагуляции данного коллоида. При этом величина порога коагуляции тем меньше, чем выше заряд коагулирующего иона. Другими словами, коагулирующее действие электролита возрастает с увеличением заряда иона, знак которого противоположен знаку заряда коллоидной частицы.

В таблице 50 приведены некоторые данные для двух золей: отрицательно заряженного сульфида мышьяка — концентрация As_2S_3 1,85 г/л и положительно заряженного гидроксида железа (III) — концентрация $Fe(OH)_3$ 0,823 г/л.

Таблица показывает, что коагулирующая способность ионов растет с увеличением заряда, как это имеет место и при адсорбции их.

Если коагулирующее свойство иона считать обратно пропорциональным концентрации и принять коагулирующее действие однозарядного катиона (например, Na^+) за единицу, то в отношении двух- и трехзарядных катионов можно сделать следующее сопоставление (приблизительно): $M^{3+} — 1$; $M^{2+} — 25$; $M^+ — 550$.

Таблица 50

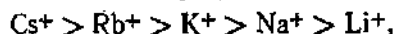
Коагуляция зоей As_2S_3 и $Fe(OH)_3$ электролитами

Золь As_2S_3			Золь $Fe(OH)_3$		
Электролит	Коагулирующий ион (катион)	Концентрация электролита в ммоль/л	Электролит	Коагулирующий ион(аныон)	Концентрация электролита в ммоль/л
NaCl	Na^+	51	KCl	Cl^-	9,0
KCl	K^+	49,5	KBr	Br^-	12,5
$MgCl_2$	Mg^{2+}	0,72	KI	I^-	10,0
$CaCl_2$	Ca^{2+}	0,65	KNO_3	NO_3^-	12,0
$BaCl_2$	Ba^{2+}	0,69	K_2SO_4	SO_4^{2-}	0,205
$AlCl_3$	Al^{3+}	0,092	$K_2Cr_2O_7$	$Cr_2O_7^{2-}$	0,195

Приведенное сопоставление указывает на значительный рост коагулирующей способности ионов с повышением их зарядности.

Таким образом, коагулирующее действие электролита возрастает с увеличением зарядности иона, знак заряда которого противоположен знаку коллоидной частицы — **правило значности Шульца** — Гарди.

Многочисленные исследования показали, что для отрицательных коллоидов коагулирующая способность катионов различных металлов, связанных с одним и тем же анионом, например NO_3^- , неодинакова и все катионы можно расположить в определенный ряд:



где первый член обладает наибольшей, а последний наименьшей коагулирующей способностью. Для положительных зоей по коагулирующей способности однозарядные анионы могут быть расположены в ряд, например:



Такие ряды, называемые **лиотропными**, имеют очень большое значение для всех коллоидных систем. По-видимому, главной причиной в различии коагулирующей способности отдельных ионов нужно считать различную степень их сольватации.

Для объяснения несоразмерности действия одно-, двух- или трехзарядных ионов с числом их зарядов был предложен ряд теорий. Так, Мюллер в соответствии с экспериментальными данными на основании расчетов, сделанных по теории сильных электролитов Дебая — Гюккеля, показал, что коагулирующее действие ионов должно резко расти с их зарядностью. При этом он допускает, что коагулирующее действие электролита вызывается электростатическим сжатием диффузного двойного слоя (электростатическая теория). Другое объяснение явления коагуляции коллоидов электролитами дается адсорбционной теорией Г. Фрейндлиха.

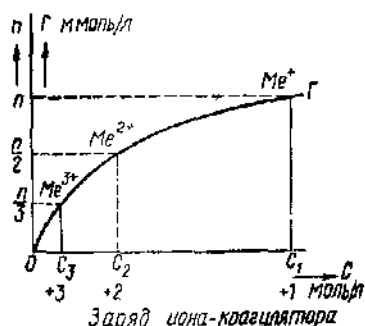


Рис. 114. Влияние заряда ионов на коагуляцию коллоидов

Соотношение между концентрацией C электролита и адсорбированным количеством ионов устанавливается по изотерме адсорбции. Если для нейтрализации заряда коллоидных частиц требуется n адсорбированных ионов M^+ , то адсорбированных M^{3+} потребуется $1/2n$, а для M^{2+} — $1/3n$. Кривая (рис. 114) показывает, что точки n , $1/2n$ и $1/3n$ соответствуют концентрациям C_1 , C_2 и C_3 , которые относятся между собой не как $1 : 1/2 : 1/3$, а как $9 : 2 : 1$.

Г. Фрейндлих игнорирует электростатическое сжатие диффузного слоя, в то время как Мюллер совершенно отрицает возможную специфическую адсорбцию ионов на поверхности мицелл.

А. И. Рабинович и его сотрудники показали, что оба эти явления — электростатическое сжатие диффузного двойного слоя ионов и избирательная адсорбция ионов — имеют место одновременно и являются основными причинами коагуляции.

Однако ни одно из этих объяснений не может быть названо теорией коагуляции, так как все они исходят из одного эмпирического и в общем виде неправильного условия, состоящего в том, что коагуляция наступает при снижении дзета-потенциала до некоторого, одинакового во всех случаях постоянного значения.

Следует заметить, что понижение ξ -потенциала является показателем перестройки и изменения свойств двойного слоя адсорбированных частиц и само по себе еще не является причиной коагуляции. По данным А. И. Рабиновича, В. А. Каргина и других, введение электролита в коллоидные растворы приводит к обмену между добавленными ионами и ионами диффузного слоя. При этом коагулирующие ионы проникают в слой Гельмгольца, вследствие чего двойной слой сжимается и ξ -потенциал понижается. Однако понижение ξ -потенциала не всегда сопровождается понижением устойчивости коллоидной системы. Так, например, В. А. Каргин обнаружил, что устойчивость отдельных золей наблюдается и при

ξ-потенциале, равном нулю. Это объясняется тем, что при коагуляции зольей электролитами возможно химическое взаимодействие коагулирующего электролита с ионами, содержащимися в дисперсной среде, а также гидролиз, возникающий вследствие изменения рН. Эти данные указывают, что имеется ряд специфических закономерностей коагуляции, зависящих от природы золя и электролита.

§ 4. Коагуляция смесью электролитов

При действии смеси электролитов определенной концентрации обнаруживаются следующие явления. В одних случаях, сравнительно редких, каждый электролит действует сообразно своей коагулирующей способности, и их действия суммируются. Такое взаимодействие называется *а д д и т и в н о с т ь ю* (рис. 115). Так, например, аддитивность наблюдается у электролитов хлорида калия и хлорида натрия, что практически означает следующее: если порог коагуляции для данного золя при коагуляторе хлорида калия равен C_1 , а при хлориде натрия равен C_2 и если первого взято $1/3C_1$, то второго потребуется $2/3 C_2$.

Гораздо чаще наблюдается снижение коагулирующей активности одного электролита другим. Подобное взаимодействие называют *а н т а г о н и з м о м* ионов. Можно привести следующие примеры антагонистического действия ионов: хлоридов натрия и кальция при коагуляции положительных зольей гидроксида железа (III) и т. д. Установлено, что антагонистическое действие ионов-коагуляторов наблюдается, когда они имеют различную зарядность. Сущность антагонистического действия, по-видимому, в том, что один из электролитов, будучи прибавленным в недостаточном для коагуляции количестве, вызывает не снижение, а повышение дзета-потенциала и этим делает золь более стабильным.

В иных случаях имеет место явление, когда коагулирующее действие ионов взаимно усиливается. Здесь как бы один ион-коагулятор повышает чувствительность (сенситизирует) дисперсной фазы к коагулирующему действию другого иона. Это явление называют *з а и м н ы м у с и л е н и е м* или *с и н е р г и з м о м*.

Примером этого случая могут служить соли Li и Cs, применяемые для коагуляции золя золота.

Все три указанных случая коагуляции смесью электролитов схематически изображены на рисунке 115.

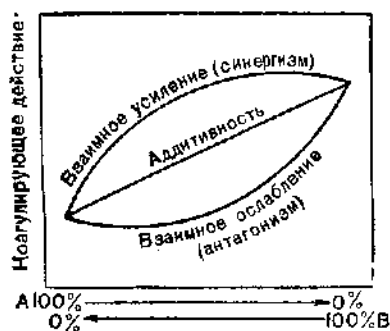


Рис. 115. Кривые коагулирующего действия смеси электролитов

Явления антагонизма и сенсибилизации имеют большое значение при биологических процессах. Так, например, рост корней пшеницы подавляется 0,12 М растворами хлорида натрия и кальция, но если смешать их в определенной пропорции, то вредное действие той и другой соли уничтожится. Механизм коагуляции, вызываемый действием смеси электролитов, в достаточной мере еще не выяснен.

§ 5. Взаимная коагуляция коллоидных растворов

Каждый заряженный коллоид можно рассматривать как электролит, у которого один имеет значительно большую массу, чем другой. Отсюда коагуляция золя может происходить также и под влиянием мицелл другого золя, имеющих противоположный по знаку заряд. В этом случае коагуляцию называют взаимной, так как коагулируют оба золя. Наиболее полной взаимная коагуляция будет тогда, когда число разноименных электрических зарядов на частицах обоих коллоидов будет одинаково. При иных соотношениях коагуляция может не произойти, дисперсная фаза в этом случае будет нести знак того коллоида, который находится в избытке.

Таблица 51

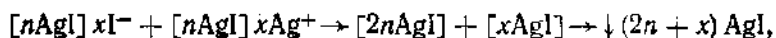
Взаимная коагуляция зелей

Прибавлено в мг $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в золь сульфида мышьяка	Результаты опытов	Заряд коллоидной смеси
0,8	Коагуляции нет	—
3,2	Легкая муть	—
4,8	Сильная муть	—
6,1	Полная коагуляция	0
8,0	Неполная коагуляция	+
12,8	Легкая муть	+
20,8	Коагуляции нет	+

Вышеприведенная таблица 51 иллюстрирует взаимодействие положительного золя гидроксида железа (III) и отрицательного золя сульфида мышьяка. В опытах, результаты которых приведены в этой таблице, гидрозоль $\text{Fe}(\text{OH})_3$ прибавляется в разных количествах к раствору, содержащему 0,56 мг гидрозоля сульфида мышьяка.

Кривая (рис. 116) иллюстрирует изменение концентрации золя сульфида мышьяка при прибавлении к нему коллоидного раствора гидроксида железа (III).

Взаимодействие положительного и отрицательного зелей иодида серебра, о строении частиц которых говорилось выше, можно изобразить следующей схемой:



т. е. в результате взаимодействия двух противоположно заряженных коллоидов в эквивалентных количествах выпадает осадок AgI ,

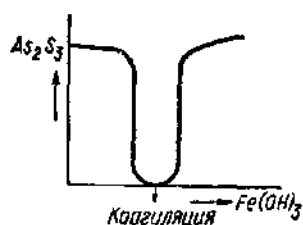
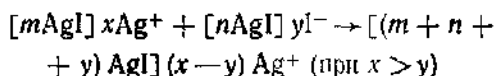


Рис. 116. Взаимная коагуляция лиофобных коллоидов

лишенный заряда. Происходит полная взаимная коагуляция положительно и отрицательно заряженных золей.

При избытке того или другого золя образуются новые мицеллы золя, но с иным соотношением между числом ионного комплекса и числом молекул AgI, что наглядно можно представить такой схемой:



Данный золь будет являться положительно заряженным. При $x < y$ коллоид будет иметь отрицательный заряд.

§ 6. Привыкание

Если к золю приливать электролит-коагулятор небольшими порциями через большие промежутки времени, то коагуляция часто не наступает совсем, хотя общее количество добавленного электролита намного превышает величину адсорбционной способности, которую он проявляет при вливании в золь всего количества за один раз. Так, 20 мл золя сульфида мышьяка коагулируется полностью от прибавления 32 капель нормального раствора хлорида бария. Если прибавлять раствор хлорида бария постепенно — по 4 капли в первом опыте и по 2 капли во втором опыте, то после прибавления к каждому из растворов 32 капель раствора хлорида бария коагуляция не наступает. К золю сульфида мышьяка, взятому для первого опыта, приходится для полной коагуляции прибавить еще 24 капли раствора, а к золю, взятому для второго опыта, — гораздо больше.

Это явление получило название **привыкания**, так как с внешней стороны золь ведет себя подобно живому организму, который может постепенно привыкать к яду, вводимому в малых дозах, — никотину, мышьяку и т. д. Механизм явления привыкания еще недостаточно выяснен. Можно, однако, сделать предположение, что между золем и электролитом происходит реакция, в результате которой образуются пептизаторы, сообщающие стойкость золю. Для образования такого пептизатора нужно время, почему и требуется прибавлять электролит-коагулятор небольшими порциями через достаточно большие интервалы времени.

Типичным примером привыкания, объяснимого химической реакцией с образованием пептизатора, является коагуляция золя гидроксида железа (III) раствором соляной кислоты. При быстром прибавлении соответствующего количества соляной кислоты происходит коагуляция, при медленном же прибавлении соляной кислоты успевает образовываться пептизатор хлорид железа (III) и коагуляции не происходит.

§ 7. Перезарядка золь

Растворы электролитов, содержащие одно- и двухзарядные ионы в количествах, вызывающих снижение ζ -потенциала до критического значения, вызывают коагуляцию золь. По-иному воздействуют на них растворы солей трех- и четырехзарядных ионов металла, а также ионы: H_3O^+ и OH^- . При возрастании их концентрации выше порога коагуляции эти электролиты сначала вызывают коагуляцию, но с дальнейшим повышением их концентрации зона коагуляции сменяется устойчивой зоной, последняя при более высокой концентрации электролита переходит в новую зону коагуляции. При этом изменяется знак ζ -потенциала. Это явление получило название **перезарядки золь**. Так, например, если к золью платины, налитому в ряд пробирок, прибавлять раствор хлорида железа (III) со все возрастающей концентрацией, то можно добиться коагуляции золь, но если перейти некоторый предел увеличения концентрации хлорида железа (III), то золь перестает коагулировать. При действии еще более концентрированными растворами электролита золь снова коагулирует. Для каждого из полученных растворов в пробирках — золь платины + хлорид железа (III) — определяли заряд золь, пользуясь электрофорезом (табл. 52).

Из таблицы 52 видно, как идет процесс при коагуляции отрицательного золь платины раствором хлорида железа (III). При увеличении количества прибавленного хлорида железа (III) золь претерпевает следующие изменения: отрицательно заряженный золь — коагуляции нет, заряд равен нулю — коагуляция, положительно заряженный золь — коагуляции нет, заряд равен нулю — коагуляция. Такое явление периодического чередования устойчивости золь с зонами коагуляции носит название **неправильных рядов коагуляции** или **зон коагуляции** (рис. 117).

Явление перезарядки мицелл платинового золь под влиянием коагулятора хлорида железа (III) ясно видно по изменению ζ -потенциала (рис. 118).

На рисунке 118 на оси абсцисс отложены концентрации прибавленного электролита, а на оси ординат — соответствующие значения ζ -потенциала. Под влиянием небольших количеств хлорида

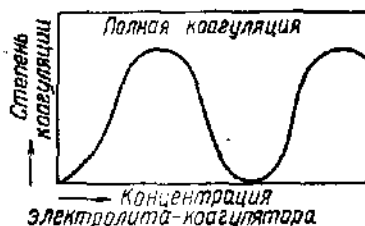


Рис. 117. Неправильные ряды коагуляции

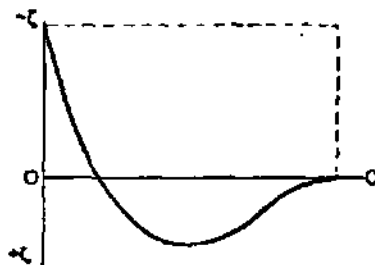


Рис. 118. Перемена знака ζ -потенциала

Коагуляция платинового золя хлоридом железа (III)

Концентрация FeCl_3 в ммоль/л	Коагуляционный эффект	Направление электрофореза	Знак заряда частицы
0,0208	Коагуляции нет	Перенос к аноду	—
0,0417	«	«	—
0,0557	«	«	—
0,0833	Полная коагуляция	Переноса нет	0
0,1633	«	«	0
0,2222	«	«	0
0,3333	Коагуляции нет	Перенос к катоду	+
0,5567	«	«	+
0,8333	«	«	+
1,633	«	«	+
3,3330	«	«	+
6,667	«	«	+
16,33	Полная коагуляция	Переноса нет	0
33,33	«	«	0
167,7	«	«	0

железа (III) отрицательный ζ -потенциал резко уменьшается по абсолютной величине.

Переходя через нулевую точку, ζ -потенциал получает положительное значение, которое при дальнейшем прибавлении электролита проходит через максимум и затем уменьшается. Перезарядка золь объясняется тем, что многозарядные ионы обладают большой адсорбционной способностью. Вследствие этого они могут выйти на поверхность мицеллы в количестве, большем, чем требуется для нейтрализации ионов, адсорбированных поверхностью.

Избыточные ионы притягивают электростатически ионы противоположного знака, располагающиеся диффузно. Эти избыточные противоионы и меняют знак ζ -потенциала (рис. 119).

До перезарядки значения ψ - и ψ_1 -потенциалов были равны ψ^0 и ψ_1^0 , ζ -потенциал имел отрицательное значение (рис. 119). Адсорбция избыточного количества противоионов привела к увеличению ψ -потенциала, а ψ_1 - и ζ -потенциалы изменили знак на противоположный: $+\psi_1$ и $+\zeta$. Термодинамический же скачок потенциала ϕ остается при этом неизменным.

§ 8. Кинетика коагуляции

Процесс коагуляции происходит не мгновенно, но требует некоторого промежутка времени для своего совершения. Отсюда вытекает представление о скорости коагуляции. Скорость коагуляции определяется числом частиц, соединяющихся в единицу времени.

Согласно теории С. Смолуховского, началом коагуляции считают соприкосновение двух частиц и их слипание в один агрегат

3. Концентрация коллоидного раствора. Чем больше частиц находится в единице объема, тем больше вероятность их встреч, приводящая к слипанию их, тем выше скорость коагуляции.

4. Концентрация электролита. Первые количества электролита не вызывают изменения степени дисперсности; в данных условиях золь устойчив. Значит, скорость коагуляции здесь равна нулю. Но как только концентрация электролита-коагулятора достигает порога коагуляции, скорость процесса начинает быстро возрастать, вскоре достигая определенной величины.

Для иллюстрации рассмотрим данные таблицы, в которой приведена продолжительность полной коагуляции гидрозоль золота при действии на него в качестве коагулятора хлорида натрия в возрастающих концентрациях.

При исчислении продолжительности процесса коагуляции началом его считается момент прибавления электролита к коллоидному раствору, а концом — полное осаждение коагулята (жидкость над осадком должна быть совершенно прозрачной) или же (в случае не явной коагуляции) прекращение изменения какого-нибудь свойства коагулирующего коллоида (например, вязкости) во времени.

Таблица 53

Скорость коагуляции гидрозоля золота раствором хлорида натрия

Концентрация NaCl в ммоль/л	Продолжительность коагуляции в сек	
5	150	Область медленной коагуляции
10	12	
20	7,2	
50	7,0	Область быстрой коагуляции
100	7,0	
300	7,5	
500	7,0	

Из таблицы видно, что скорость коагуляции гидрозоля золота возрастает лишь до некоторой определенной концентрации коагулирующего электролита.

Дальнейшее повышение концентрации не вызывает увеличения скорости коагуляции. Если на оси ординат откладывать скорость коагуляции, а на оси абсцисс концентрации прибавляемого коагулятора и значения ζ -потенциала, то получим кривую (рис. 120).

При $C_0 = 0$ значение ζ -потенциала больше 30 мв. При значении ζ -потенциала 30 мв, соответствующем порогу C_1 (точка а), начинается коагуляция золя; скорость ее растет до точки б, соответствующей значению концентрации электролита C_2 и $\zeta = 0$; после этого кривая идет параллельно оси абсцисс.

Это значит, что скорость коагуляции больше не зависит от концентрации электролита С.

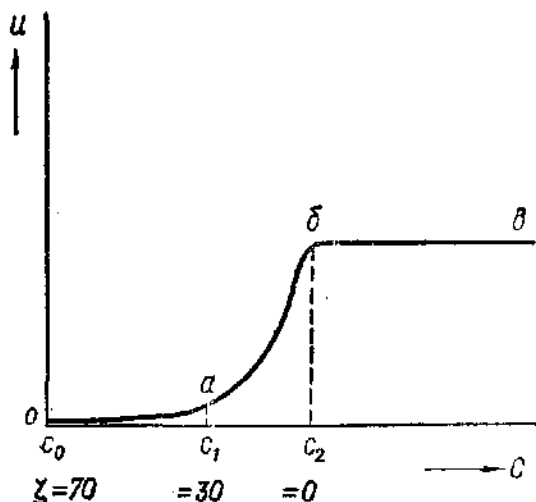


Рис. 120. Влияние концентрации электролита на скорость коагуляции

Различают медленную и быструю коагуляцию. Область, когда кривая коагуляции идет почти параллельно оси абсцисс вследствие действия электролита в малых концентрациях, называется областью медленной коагуляции (кривая *oa*). Область, когда самое незначительное увеличение концентрации электролита резко ускоряет коагуляцию и кривая начинает идти вертикально вверх, называется областью быстрой коагуляции (кривая *ab*). Скорость быстрой коагуляции можно вычислить по уравнению:

$$n_t = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\tau}},$$

где n_t — количество слипшихся частиц за промежуток времени t ; n_0 — начальное количество частиц; τ — постоянная, получившая название «время коагуляции», она зависит от природы частиц дисперсной фазы и ее размеров.

Если $t = \tau$, тогда $n_t = \frac{n_0}{2}$. Следовательно, τ есть время, в течение которого начальное количество взвешенных частиц уменьшается в два раза. Процессы медленной коагуляции изучены сравнительно мало. Медленность течения процесса, по-видимому, объясняется тем, что лишь очень небольшой процент столкновений, происходящих между частицами, ведет к их агрегации. Слипаяются лишь те молекулы, у которых случайно понизился ζ -потенциал до критического, или те, которые обладают очень большой

скоростью и при столкновении попадают в сферу взаимного притяжения. Возможность агрегации будет тем больше, чем больше разряжена частица, т. е. чем больше будут количества прибавленного электролита. При быстрой коагуляции каждое столкновение частиц ведет к их слиянию (соединению), т. е. к образованию вторичных частиц, которые, в свою очередь, соединяясь с другими частицами, дают частицы других порядков и т. д.

По мере течения коагуляции общее число частиц и число первичных должно непрерывно уменьшаться. Число частиц вторичного порядка сначала возрастает за счет уменьшения первичных. Но вторичные сами агрегируют, образуют частицы третьего порядка, и поэтому, когда число первичных сильно уменьшается и уменьшается образование вторичных, общее число последних начинает убывать, пройдя максимум. То же имеет место для частиц третьего порядка и т. д.

§ 9. Пептизация

В главе XI, § 6 было сказано, что процесс превращения рыхлых осадков в коллоидные растворы при действии на них некоторых электролитов, способных хорошо адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц, называется пептизацией. Таким образом, процесс пептизации является как бы процессом, обратным коагуляции; в то время как в случае коагуляции надо было понизить ζ -потенциал до критического, после чего коагуляция становится заметной, в случае пептизации надо поднять ζ -потенциал выше критического, чтобы началась пептизация. Критический потенциал коагуляции и пептизации не совпадает друг с другом; для пептизации требуется большая величина дзета-потенциала, чем его критическое значение. Чтобы вернуть скоагулированный коллоид в состояние коллоидного раствора, необходимо тем или иным способом сообщить ему потерянные им заряды, так как коагуляция является следствием именно потери зарядов коллоидными частицами. Это осуществляется сравнительно легко в связи с тем, что рыхло соединенные между собой в коагуляте первичные частицы не лишены способности избирательно адсорбировать потенциалопределяющие ионы электролита, применяемого в качестве пептизатора. Вокруг частицы восстанавливается ионная (диффузная) атмосфера, в связи с чем возрастают ζ -потенциал и гидратация частиц. Постепенно восстанавливается нормальная структура мицеллы. При критическом потенциале силы отталкивания одноименных зарядов начнут преобладать над силами взаимного притяжения их. Агрегаты частиц, образующие хлопья осадка, начинают распадаться: частицы разъединяются, и осадок снова переходит в коллоидный раствор.

Не всякий осажденный коллоид удастся снова перевести в состояние раствора. Лучше всего пептизируются свежеполученные

осадки. В старых осадках наблюдаются процессы кристаллизации, вследствие чего уменьшается способность коагулята пептизировать. Наиболее легко пептизируется коагулят, содержащий воду. Но и коагулят, лишенный воды, также может пептизироваться. Например, прокаленный оксид железа (III) пептизируется жидким стеклом. Оловянная кислота, не содержащая гигроскопической воды, также пептизируется при кипячении с едкими щелочами.

При пептизации большое значение имеет встряхивание и перемешивание осадка с пептизатором, так как это способствует проникновению пептизатора к мицеллам осадка, а также отрыву мицелл от сгустков и переходу их в растворенное состояние. Температура оказывает различное влияние на пептизацию, однако с повышением температуры, как правило, скорость пептизации возрастает. Процесс полного растворения коагулята с образованием истинного раствора назван диссолюцией.

Пептизация находит широкое применение на практике. Она является одним из наиболее распространенных методов получения коллоидных растворов (например, гидроксидов металлов, некоторых красителей, сульфидов и т. д.). Она находит применение для увеличения прочности искусственно получаемых коллоидных систем, например при раздроблении веществ в коллоидных мельницах. Моющее действие мыла, имеющее большое практическое значение, также связано с процессом пептизации. Действие мыла объясняется не только щелочной реакцией раствора, а главным образом пептизирующими свойствами его. Коллоидный ион мыла хорошо адсорбируется частицами грязи, сообщает им заряд и переводит их в состояние золя, т. е. пептизирует их. В виде золя эти грязи удаляются с предмета.

С пептизацией, как с очень нежелательным явлением, приходится сталкиваться при химических анализах, когда, например, свежееосажденный сульфид мышьяка при промывании его водой снова переходит в раствор в виде коллоида и проходит сквозь фильтр.

§ 10. Коллоиды почв

К коллоидным системам почвы относятся дисперсные системы, в которых дисперсионной средой является почвенный раствор, а дисперсной фазой — частицы почвы размерами от 0,1 до 0,001 мкм в диаметре.

Образуются почвенные коллоиды в результате размельчения и выветривания горных пород, минералов, а также происходящих в почве реакций между минеральными и органическими веществами. Количество коллоидных частиц в почвах неодинаково: в тяжелых глинистых почвах содержание коллоидных частиц составляет до 50% от массы почвы, в суглинистых почвах — до 30%, а в песчаных почвах — до 3%.

Элементарный состав коллоидных частиц почвы значительно отличается от ее состава. В почвенных коллоидах содержится меньше кремнезема и значительно больше оксидов алюминия и железа и особенно гумуса.

В развитии учения о коллоидах почв, в изучении их влияния на физико-химические свойства почв и в выяснении роли их в плодородии большое значение имели работы русского ученого К. К. Гедройца (1908).

Коллоиды почв, имея огромную поверхность, обладают свойством адсорбировать из окружающей среды значительные количества газов, паров жидкостей и различных ионов. При этом почти вся адсорбционная способность почвы связана с коллоидными частицами, так как частицы почвы более крупных размеров практически не участвуют в процессах поглощения.

Адсорбция газов коллоидами почв зависит от химического состава коллоидов почв, от степени увлажнения почв, от химической природы газов, от температуры (с повышением температуры количество адсорбированных газов убывает) и от давления (с увеличением давления увеличивается и количество адсорбированных газов).

Коллоиды почв легко адсорбируют из водных растворов, находящихся в почве (почвенные растворы), различные катионы: K^+ ; Na^+ ; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; NH_4^+ ; H^+ и другие, до полного насыщения поверхности коллоидных частиц. Дальнейшая адсорбция катионов может происходить лишь путем обмена адсорбированных уже катионов на катионы почвенного раствора, т. е. путем обменной ионной адсорбции.

Совокупность почвенных коллоидов, участвующих в адсорбции (поглощении) катионов, получила название почвенного поглощающего комплекса, а общее количество катионов, адсорбированное 100 г почвы, — емкости поглощения или емкости обмена почвы. Емкость поглощения выражают в миллиграмм-эквивалентах на 100 г почвы.

В зависимости от количества и свойств коллоидов, составляющих почвенный поглощающий комплекс, почвы сильно отличаются друг от друга по величине емкости поглощения. Так, подзолистые слои почв северной лесной зоны обычно имеют емкость обмена от 6 до 8 мг-эке на 100 г почвы, черноземные почвы — от 40 до 60, торф — от 60 до 100 и даже более, а емкости обмена гумусовых веществ почв исчисляются уже сотнями миллиграмм-эквивалентов на 100 г ее.

Важнейшие свойства почвы: водопроницаемость, влагоемкость, набухаемость, структура, pH почвенного раствора и другие — определяются соотношением между адсорбированными катионами. Например, почвы, содержащие в составе адсорбированных катионов значительное количество Na^+ , приобретают особые, так называемые солонцеватые свойства. Они отличаются высокой дисперсностью, плотным сложением, высокой щелочностью, повышенной набухаемостью, вязкостью и ничтожной водопроницаемостью. Эти

почвы трудно обрабатываются и, несмотря на большой запас в них питательных веществ, малоплодородны. Если же в состав адсорбированных катионов почвы входят преимущественно ионы Ca^{2+} , то такие почвы обладают хорошей структурой, малой распыленностью, большой прочностью отдельных частичек против разрушающего действия воды, хорошей водо- и воздухопроницаемостью. Эти почвы относятся к наиболее плодородным. Примером почв с большим содержанием адсорбированного кальция и прекрасными физическими свойствами является черноземная почва.

При гипсовании солонцеватых почв (т. е. при замене ионов Na^+ на ионы Ca^{2+}) коагулирующее действие ионов во много раз возрастает (правило Шульце — Гарди). Коллоиды почв образуют при этом своеобразную микроструктуру. Почва становится влагопроницаемой, увеличивается прочность ее структуры.

От состава адсорбированных катионов в значительной степени зависят и химические свойства почвы. Так, подзолистые почвы, содержащие в большом количестве адсорбированные ионы водорода (при общей небольшой емкости поглощения), получили название кислых, так как их почвенные растворы в результате обменных реакций становятся кислыми. Вследствие того что ионы водорода занимают в поглощающем комплексе подзолистой почвы места, которые могли бы быть в иных условиях заняты ионами металлов (ионами оснований), например ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} и другими, то эти почвы, по предложению К. К. Гедройца, стали называть ненасыщенными основаниями (т. е. ненасыщенными ионами металлов). К таким почвам, кроме подзолистых почв, относятся красные, латериты и желтоземы.

При известковании кислых почв (т. е. при замене ионов H^+ ионами Ca^{2+}) коагулирующее действие ионов во много раз возрастает (правило Шульце — Гарди), увеличивается прочность структуры почвы.

Химические свойства солонцеватых почв определяются большим содержанием адсорбированных ионов Mg^{2+} , Na^+ и высокой емкостью обмена. Химические свойства черноземных почв обусловлены, так же как свойства солонцеватых почв, высокой емкостью обмена, но в отличие от солонцеватых почв — большим содержанием адсорбированного кальция.

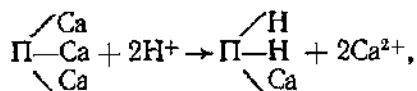
Следует отметить, что адсорбированные катионы могут изменять плодородие почвы не только путем изменения ее физических и физико-химических свойств, но они могут оказывать и непосредственное влияние на рост и развитие растений. Например, полное насыщение поглощающего комплекса ионами Na^+ , K^+ и NH_4^+ приводит к гибели растений. Наоборот, наличие в поглощающем комплексе небольших количеств этих ионов весьма благоприятно для роста и развития растений. Насыщение почвы ионами Ba^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} или Cu^{2+} оказалось ядовитым для посевов.

Процесс адсорбции катионов почвенным поглощающим комплексом обратим. Адсорбированные катионы легко вступают в обменные

реакции с катионами почвенного раствора. Если концентрация того или иного катиона (например, иона K^+) будет относительно высокой (благодаря внесению в почву калийных удобрений), то часть их адсорбируется почвенным комплексом в обмен на другие ионы (например, ионы Ca^{2+}). С уменьшением концентрации какого-нибудь иона в начальном растворе (например, иона K^+) при извлечении его растениями или при выносе его из почвы почвенными водами процесс идет в обратном направлении. Таким образом, состав адсорбированных катионов в почвенном поглощающем комплексе не остается в неизменном состоянии. Почвенный поглощающий комплекс представляет своеобразную кладовую, куда откладываются про запас те или иные катионы, поступающие в почву, которые без этого могли бы быть легко выщелочены и удалены из почвы почвенными водами.

Адсорбция коллоидами почвы анионов носит иной характер, чем адсорбция катионов. Такие анионы, как NO_3^- , Cl^- , почвой не поглощаются, они свободно передвигаются в почве вместе с почвенной влагой. Весьма легко почва поглощает анион фосфорной кислоты PO_4^{3-} . Если почвы сильнокислые, то анионы PO_4^{3-} адсорбируются из почвенного раствора непосредственно на поверхности почвенных коллоидных частиц. В слабокислых, нейтральных и щелочных почвах адсорбция анионов PO_4^{3-} происходит с образованием нерастворимых и малорастворимых фосфатов кальция, железа и алюминия. Таким образом, процесс поглощения почвой анионов в отличие от процесса поглощения катионов происходит с образованием в ряде случаев химических соединений и чаще всего является необратимым.

Почвы благодаря наличию в них коллоидных частиц, а также солей слабых кислот обладают буферным действием, т. е. способностью сохранять постоянство pH почвенного раствора при подкислении или подщелачивании его. Так, при разложении органических веществ или при внесении в почву удобрений в виде кислых солей в почвенном растворе появляется большое количество ионов водорода. Поглощающий комплекс почвы адсорбирует образовавшийся избыток ионов водорода в обмен на другие катионы:



где П — поглощающий комплекс.

В результате такого обмена концентрация ионов водорода в почвенном растворе, а вместе с этим и значение pH его восстанавливается почти до первоначальной величины.

Но не все почвы обладают одинаковым буферным действием: тяжелые глинистые почвы, богатые минеральными и органическими коллоидами, обладают наибольшим буферным действием, тогда как у песчаных почв буферное действие выражено слабо.

Глава XIV

РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

§ 1. Общие свойства высокомолекулярных соединений

Первыми объектами исследований, положившими начало коллоидной химии, явились растворы природных высокомолекулярных веществ (ВС), обладающих клейкостью — желатин, крахмал, гуммиарабик и другие, так как такие растворы по их молекулярно-кинетическим свойствам (малому осмотическому давлению, медленной диффузии и неспособностью проникать через полупроницаемые мембраны) похожи на коллоидные растворы. Это сходство объясняется тем, что размеры частицы, определяющие молекулярно-кинетические свойства обоих типов растворов (коллоидных и высокомолекулярных) довольно близки друг к другу и значительно превосходят размеры молекул истинных растворов. Однако растворы высокомолекулярных соединений, как уже было выше указано, принципиально отличаются от коллоидных. Частицы (мицеллы) в коллоидных системах — это агрегаты молекул, в то время как в растворах высокомолекулярных веществ — отдельные, гигантских размеров, молекулы. Коллоидные растворы представляют собой гетерогенные, термодинамически неравновесные, агрегативно неустойчивые системы. Для устойчивости коллоидных систем необходимо вводить стабилизаторы.

Растворы же высокомолекулярных соединений — это гомогенные, термодинамически обратимые равновесные системы, устойчивые без стабилизаторов.

Высокомолекулярными соединениями (ВС), или полимерами, называются соединения, молекулы которых содержат тысячи и десятки тысяч атомов, масса моля этих соединений составляет сотни тысяч и даже миллионы.

Свойства высокомолекулярных соединений, а также их растворов зависят не только от размера и формы их молекул, но и от химического строения.

К характерным свойствам ВС относятся: высокая прочность, гибкость и эластичность получаемых из них изделий при относительно невысокой массе.

Из всех этих факторов решающее влияние на свойства ВС оказывает величина молекул этих соединений, от которой зависят прочность получаемых из них материалов, устойчивость к многократным деформациям и ряд других важнейших технических свойств.

Все ВС делятся на две группы: природные и синтетические полимеры. Первые получают в процессе биохимического синтеза. К числу важнейших природных полимеров относятся целлюлоза, крахмал, белки.

Целлюлоза является одним из наиболее широко распространенных природных ВС. Молекула целлюлозы содержит 50—70 тыс. атомов. Сюда же относится крахмал, который также широко распространен в природе, в частности в зерновых и огородных культурах (зерно, картофель, бобовые культуры и т. д.).

Одним из важнейших природных ВС является белок, который по своему химическому составу представляет ассоциацию аминокислот. В состав молекулы белка входит 30—40 разнообразных аминокислот, отличающихся друг от друга по своему химическому составу. Такое строение молекулы белка обуславливает чрезвычайное разнообразие химических и физических свойств белков.

Белки имеют огромное значение в физиологии и биологии. Вместе с тем они широко применяются в технике. Такие материалы, как натуральный шелк, а также кожа, состоят из белков.

Наряду с природными ВС за последнее время широкое распространение получили искусственные высокомолекулярные вещества, которые синтезируются из низкомолекулярных веществ (мономеров). К ним относятся различные виды синтетических каучуков, волокон, пластических масс, лаков, пленок и т. д.

§ 2. Строение молекул белковых веществ

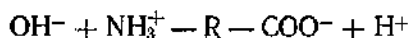
Очень важную группу ВС представляют белки (протеины). Количество сухого протеина, находящегося на земном шаре, по приблизительным подсчетам определяется $5 \cdot 10^{12}$ т.

Белки по их строению делятся на два типа: 1) с компактными не нитеобразными молекулами и 2) с нитеобразными молекулами. Первый тип отвечает кристаллическим белкам, второй — неясно кристаллическим. К кристаллическим белкам, которые имеют кристаллы с ясно выраженными гранями, относятся: яичный альбумин, гемоглобин, инсулин. К белкам с нитеобразными молекулами относятся: шелк, волос, мускульные и соединительные волокна. Оба вида белков построены из одинаковых химических радикалов.

Белки относятся к группе высокомолекулярных электролитов. Молекулы их состоят из аминокислот, в состав которых входят основные NH_3^+ и кислотные — COO^- группы, и поэтому белки являются амфотерными соединениями.

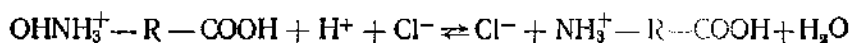
В водных растворах при определенных значениях концентрации водородных ионов количества ионизированных основных и кислотных групп могут быть равны, при этом количества тех и других (основных и кислотных) являются минимальными. Такое состояние называется и з о э л е к т р и ч е с к и м. Молекулу белка в изoeлектрическом состоянии можно считать электронейтральной, хотя

она имеет еще ионизированные группы. Такое состояние молекулы можно представить так:

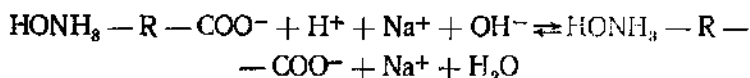


Так как белок, как правило, является более сильной кислотой, чем основание, то его изоэлектрическое состояние проявляется при рН ниже 7.

В кислой среде, например при добавлении соляной кислоты, когда при избытке ионов водорода подавляется ионизация карбоксильных групп, протекает реакция с образованием воды:



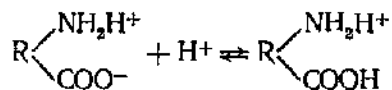
В этом случае молекула белка имеет свойства основания и положительный заряд. При добавлении основания, например гидроокиси натрия, из-за большего количества имеющихся в растворе гидроксильных ионов подавляется ионизация групп $-\text{NH}_3\text{OH}$, и в растворе протекает реакция:



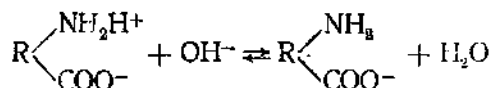
Молекулы белка приобретают отрицательный заряд, т. е. проявляют кислотные свойства.

Изменение свойств белковой молекулы под влиянием рН схематически можно представить так:

1. В кислой среде избыток ионов H^+ дает катионы:



2. В щелочной среде избыток ионов OH^- дает анионы:



Следовательно, изменяя кислотность раствора, можно создать такие условия, при которых суммарный заряд частицы будет равен нулю, т. е. система будет находиться в изоэлектрическом состоянии.

Значение рН, при котором система находится в изоэлектрическом состоянии, называется **и з о э л е к т р и ч е с к о й т о ч к о й** — «ИТ».

Изменение знака заряда частицы белка по обе стороны от ИТ определяется методом электрофореза.

Таким образом, молекулы белков и продукты их ассоциации при изменении реакции среды обладают способностью легко перезаряжаться.

Для каждого белка имеется свое значение рН, при котором он будет находиться в изоэлектрическом состоянии. В таблице 55 приведено несколько примеров белков с указанием их изоэлектрических точек, соответствующих определенному значению рН среды.

Из данных этой таблицы видно, что у большинства белковых веществ преобладают кислотные свойства и их изоэлектрическая точка лежит в кислой среде. У некоторых же белков (гистин, глиадин) более выражены основные свойства. Изоэлектрическая точка этих белков лежит соответственно в щелочной среде.

Таблица 54

Изменение знака заряда частицы белка в зависимости от рН среды

	рН < ИТ	рН = ИТ	рН > ИТ
Схема строения частицы Знак заряда Смещение при электрофорезе	$R < \begin{matrix} \text{NH}_3\text{H}^+ \\ \text{COOH} \end{matrix}$ + К катоду	$R < \begin{matrix} \text{NH}_2\text{H}^+ \\ \text{COO}^- \end{matrix}$ 0 Не смещается	$R < \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{COO}^- \end{matrix}$ — К аноду

Таблица 55

Изоэлектрические точки белков

Белок	рН	Белок	рН
Казеин	4,6	Альбумин яйца	4,8
Желатина	4,7	Глобулин	5,4
Альбумин сыворотки	4,7	Гемоглобин	6,7
		Гистин	8,5

Следовательно, изоэлектрическая точка характеризуется тем, что при соответствующем ей рН:

а) ионизация белка как электролита достигает наименьшей величины; число ионогенных групп, участвующих в электролитической диссоциации ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2\text{OH}$), минимально и равно между собой;

б) белок отдает в раствор ничтожные, но равные между собой количества ионов H^+ и OH^- ;

в) подавляющее большинство белковых частиц находится в недиссоциированном состоянии.

Агрегаты и молекулы белков могут получить электрический заряд двумя путями: за счет диссоциации своих ионогенных групп и за счет адсорбции ионов, находящихся в растворе.

В присутствии нейтральных солей величина рН, характеризующая изоэлектрическую точку амфолита, может либо уменьшаться, либо увеличиваться. Этот сдвиг объясняется неодинаковой адсорбцией аниона и катиона прибавленной соли.

Заряд частицы в этом случае определяется не только разностью поглощения частицей H^+ и OH^- , но и поглощением ионов соли.

Таким образом, изоэлектрической точке в присутствии нейтральных солей отвечает не равенство адсорбции ионов H^+ и OH^- , а вообще равенство числа анионов и катионов.

Свойство белков как амфотерных соединений связывать как водородные, так и гидроксид-ионы обуславливает их буферность. Буферность крови и других тканей животных организмов многими исследователями приписывается белкам. Фосфатные и карбонатные буферные смеси, по их мнению, играют второстепенную роль.

Так как изоэлектрическая точка большинства белков лежит в кислой среде, то водные растворы их обычно заряжены отрицательно. В крови и органах животных среда немного щелочная. Это свойство белков используется при электрофоретическом анализе белкового состава биологических жидкостей. Например, в состав сыворотки крови входит альбумин и глобулин, которые отличаются своими изоэлектрическими точками (табл. 55). Поэтому при электрофоретическом анализе сыворотки крови, имеющей рН выше 7, эти белки, заряжаясь отрицательно, должны передвигаться к аноду с различной скоростью в силу различной величины своих зарядов. Наибольший заряд будет у альбумина сыворотки, так как он при этих условиях наиболее удален от своей изоэлектрической точки. Отсюда сывороточный альбумин наиболее подвижен. Происходит расслоение ранее однородной системы на фракции, движущиеся к аноду с различной скоростью.

§ 3) Устойчивость растворов ВС

Поскольку растворы ВС являются молекулярными растворами, их устойчивость аналогична устойчивости истинных растворов. Так как нет поверхности раздела между молекулой ВС и растворителем, то слипание этих молекул не приводит к уменьшению запаса поверхностной энергии системы. Однако вследствие значительных размеров молекул ВС и ряда индивидуальных химических особенностей их растворов при некоторых условиях они теряют устойчивость и наблюдаются явления, внешне сходные с коагуляцией. Так, например, прибавление малых количеств солей к водным растворам ВС снижает степень дисперсности его, но это снижение остается в области скрытой коагуляции и устанавливается только с помощью физико-химических методов.

§ 4. Высаживание

Агрегативная устойчивость растворов ВС объясняется тем, что они находятся в термодинамически равновесном состоянии и обладают, как и истинные растворы, абсолютной агрегативной устойчивостью.

Агрегативная устойчивость ВС объясняет их поведение при добавлении в их растворы электролитов. Добавление к растворам ВС небольших порций электролитов вызывает некоторое помутнение, небольшое уменьшение осмотического давления и изменения вязкости, т. е. такие явления, которые обычно наблюдаются при скрытой коагуляции.

Изменение свойств ВС растворов при введении в них электролитов, объясняется тем, что электролиты способствуют процессам ассоциации и изменению структуры растворов. Выделение ВС из раствора может наблюдаться только при значительных добавлениях электролитов в пределах *моль/л*. Это явление получило название *высаливания*. Высаливание в отличие от коагуляции золей является процессом обратимым. После удаления из осадка электролита ВС снова переходит в раствор в соответствующем растворителе. Различен и механизм коагуляции и высаливания.

Коагуляция происходит в результате сжатия двойного электролитического слоя, уменьшения значения ζ -потенциала до его критического значения, а высаливание объясняется уменьшением растворимости ВС в концентрированных растворах электролитов.

Некоторые ВС (в частности, белки) обладают стойкостью к высаливанию. При посолке мяса или рыбы в рассол переходят значительные количества белковых веществ, которые остаются в нем в состоянии прочной взвеси и золя, несмотря на то что рассол представляет почти насыщенный раствор хлорида натрия и, кроме того, всегда содержит ионы магния, кальция, SO_4^{2-} . Такая высокая стойкость растворов ВС объясняется их особо сильной гидратацией.

Высаливающая способность электролитов, как показал В. Гофмейстер (1888), характеризуется главным образом действием анионов, причем анионы по силе их действия могут быть распределены в следующий лиотропный ряд: сульфат > цитрат > ацетат > хлорид > нитрат > роданид.

В аналогичный лиотропный ряд располагаются и катионы: литий > натрий > калий > рубидий > цезий > магний > кальций > стронций > барий.

Взаимосвязь между высаливающим действием и местом иона в лиотропном ряду объясняется способностью ионов связывать растворитель. Чем больше ион связывает растворитель, тем больше он будет уменьшать растворимость ВС. ВС могут осаждаться из растворов жидкостями, которые смешиваются с растворителями, но сами не растворяют данное ВС (так называемые нерастворители). Например, белок из водного раствора осаждается спиртом, а каучук из растворов бензола осаждается ацетоном.

§ 5. Денатурация

Нарушение устойчивости, свойственное только некоторым белкам, представляет собой *денатурацию*, под которой понимают необратимое изменение свойств белка, происходящее при

воздействии на него различных агентов: нагревания, действия спирта, лучистой энергии и т. д.

В большинстве случаев денатурация связана с резким уменьшением растворимости белка в воде.

Из различных видов денатурации лучше всего изучена тепловая денатурация. Так, например, прозрачный водный раствор яичного белка (альбумина) при сильном нагревании превращается в твердую, непрозрачную, нерастворимую в воде массу. Процесс тепловой денатурации необратим.

Сущность процесса денатурации недостаточно еще выяснена. Предполагается, что денатурация связана с определенными структурными изменениями самой молекулы белка, протекающими без разрыва внутренних пептидных связей. Внутримолекулярные связи ослабляются, гидрофобные участки, которые были ранее спрятаны в ядре, приходят в соприкосновение с водой. Вследствие этого поверхность белковой частицы гидрофибизируется и растворимость белка понижается. Возможно, что в белке при его денатурации появляются некоторые новые радикалы, нехарактерные для природного (нативного) белка. Нативный белок, состоящий из скручивающихся пептидных цепей, подчиняется каким-то еще неустановленным закономерностям. При денатурации происходит раскручивание цепей. Освобождающиеся концевые группы образуют межмолекулярные связи, вследствие чего происходит коагуляция белка. Тепловая денатурация происходит только в присутствии воды. При нагревании сухого яичного белка до 100 °C денатурации не происходит. Добавление к раствору белков некоторых веществ, например сахарозы, в значительной мере предохраняет их от денатурации.

§ 6. Защита золь ВС

Большая устойчивость ВС используется для стабилизации золь, обычно весьма чувствительных к действию электролитов. Так, если к красному гидрозолу золота прибавить электролит, например хлорид натрия, то цвет раствора становится фиолетовым, затем синим и, спустя некоторое время, золь золота выпадает в осадок. Но если предварительно к гидрозолу золота прибавить незначительное количество раствора ВС, например желатины, то даже при значительном прибавлении хлорида натрия не только не получается осадка, но и не происходит изменения цвета раствора. Стабилизация золь по отношению к электролитам путем добавления незначительного количества растворов ВС получила название *з а щ и т ы*, а вещества, вызывающие ее, — *з а щ и щ а ю щ и х*. Такое действие ВС обуславливается их способностью адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц.

Коллоид, адсорбировавший на себе частицы ВС, принимает как бы все их свойства, в частности это выражается в повышении по-

рога коагуляции. Некоторые коллоидные растворы, как, например, золи металлов, вообще не могут существовать длительное время без защитных веществ. Для защиты необходимо определенное количество защитного вещества, достаточное для покрытия поверхности коллоидных частиц. Дальнейшее прибавление защитного вещества не оказывает влияния на устойчивость системы.

Защитное действие зависит от природы защитного и защищаемого вещества, степени дисперсности коллоидов, присутствия примесей, pH среды.

Защитное действие различных ВС по отношению к золям золота принято измерять так называемым золотым числом. Золотым числом называют минимальное количество миллиграммов сухого защитного вещества, достаточное для того, чтобы защитить 10 мл красного золя золота от перемены окраски при добавлении к нему 1 мл 10-процентного раствора хлорида натрия.

Если вместо золя золота взять другие золи, например золи серебра, железа, конгорубина, сульфида мышьяка и т. д., то подобным же образом можно получить серебряные, железные, рубиновые, сернисто-мышьяковистые и другие защитные числа. Любое из этих чисел характеризует защитное действие высокомолекулярного вещества по отношению к данному золю. В таблице приведены золотые числа для различных ВС.

Таблица 56

Золотые числа защитных веществ

Защитные вещества	Золотое число на 10 мл раствора в мг	Золотое число в пересчете на 1 мг защищаемого вещества в мг
Желатина	0,008	0,013
Казеин	0,010	0,016
Гемоглобин	0,050	0,083
Альбумин	0,150	0,249
Крахмал	25,000	41,5

Из данных таблицы видно, что хорошую защиту дает желатина (на 1 мг Au требуется всего 0,013 мг желатины) и гораздо худшую — крахмал.

Защитное действие растворов ВС находится в зависимости от химической природы вещества золя.

Наибольшая защитная способность проявляется тогда, когда защитное и защищаемое вещества заряжены одноименно. Так, например, в щелочной среде желатина приобретает отрицательный заряд. В этом случае адсорбция частицами сульфида мышьяка отрицательно заряженной желатины повышает стабильность золя не только вследствие его защитного действия, но также из-за повышения отрицательного заряда дисперсной фазы. Количество желатины

как защитного коллоида при прочих равных условиях в последнем случае должно быть меньше, чем в первом. В случае прибавления желатины к золю сульфида мышьяка в количестве, недостаточном для защиты, устойчивость золя не увеличивается, но, наоборот, понижается; желатина астабилизирует в этом случае, т. е. делает золь более чувствительным к электролитам.

Явление защиты имеет большое значение в биологии. В организме в большом количестве содержатся различные растворы ВС, и одно из проявлений их защитного действия, оказывается, удержание в растворе карбонатов и фосфатов кальция. Протеины сыворотки крови увеличивают растворимость карбоната кальция почти в пять раз, и эти соли находятся в крови в значительной мере в форме защитного вещества. Патологическое образование в организме различных твердых тел, например почечных и желчных камней, связано с недостатком защитных коллоидов — муцина, урохрома, оксалатов. Нарушением защитного действия коллоидов объясняется патологическое отложение солей при подагре и артериосклерозе.

Молоко отличается высоким содержанием фосфата кальция, что следует, вероятно, связать с действием защитных коллоидов молока. Больше того, стабильность молока, обусловлена тем, что каждая капелька жира окружена защитной оболочкой из белка.

Коллоидные препараты серебра, защищенные высокомолекулярными веществами: колларголом, протарголом, лизаргином и другими, широко применяются в медицине как антисептики.

В органическом синтезе в качестве катализаторов применяются защитные золи таких благородных металлов, как платина, палладий и др. В технике также пользуются защитными коллоидами, например при приготовлении фотографических эмульсий, графитовых смазочных средств и др.

Глава XV

СТУДНИ, ИЛИ ГЕЛИ

§ 1. Классификация студней

Большинство растворов высокомолекулярных соединений, как, например, агар-агар и желатина, а также некоторые коллоидные растворы — гидроксид железа (III), кремнекислоты и т. п. способны при определенных условиях целиком переходить в особое твердое состояние без видимого разделения на фазы. Этот процесс носит название *застудневания* или *желатинизации*, а продукт — *студня* или *геля*.

Студнями, или гелями, называются такие дисперсные системы, у которых частицы дисперсной фазы не движутся свободно, как у

растворов, а связаны между собой; дисперсионная среда заполняет промежутки между связанными мицеллами. Студни, или гели, — это золи, полностью или частично потерявшие агрегативную устойчивость, но сохранившие кинетическую устойчивость. К гелям относятся, например, каучук, целлулоид, клей, желатина, текстильные волокна, многие ткани растительного и животного происхождения, большинство продуктов пищевой промышленности, как, например, тесто, хлеб, мармелад, а также некоторые минералы (агат, опал). Бедные жидкостью или совершенно сухие студнеобразные вещества называют к с е р о г е л я м и.

Существуют студни, содержащие мало сухого вещества (1—2%, иногда и менее). Примеры: кисель, пищевое блюдо — студень и др. Такие богатые жидкостью студнеобразные системы получили название л и о г е л е й.

Особую группу гелей образуют студенистые осадки, получающиеся при коагуляции золь (гидроксида железа (III), кремниевой кислоты и т. д.), а также хлопья высокомолекулярных соединений при высаливании растворов. Такие осадки, включающие значительное количество дисперсионной среды, не вполне однородные (кинети́ческая устойчивость нарушена), называются к о а г е л я м и.

Грубодисперсные суспензии также могут образовывать системы, близкие к гелям, и их называют п с е в д о г е л я м и. Не следует путать с гелями или псевдогелями пасты, которые представляют собой суспензии, потерявшие текучесть вследствие высокой концентрации.

Не всякие коллоидные растворы способны переходить в гели. Например, золи золота, хлорида и иодида серебра, сульфида мышьяка и им подобные не дают гелей. Вообще образование гелей у коллоидных растворов менее распространено, чем у растворов высокомолекулярных соединений. Это объясняется в первую очередь тем, что вязкость последних растворов высока и растет с повышением концентрации быстрее, чем у золь. Поэтому растворы высокомолекулярных соединений в сравнении с золями легче образуют студни.

В зависимости от строения мицелл, характера и прочности связей студни различают эластичные и неэластичные.

Неэластичные студни впитывают всякую смачивающую их жидкость и при этом объем их почти не изменяется. Такие студни, потеряв известные количества воды, резко меняют свои физические свойства, делаясь хрупкими.

Эластичные студни поглощают не все смачивающие их жидкости, а только некоторые. Чаще всего этими жидкостями являются те, в которых вещество студня может существовать также в виде жидкого раствора и жидкости, сходные с ними по своему химическому составу. Эластичные студни способны восстанавливать свою форму после насильственной деформации. Примером эластичных гелей можно считать желатиновые гели, каучук. Как пример неэластичных студней можно указать на кремниевую кислоту. Поглощение

жидкости эластичным студнем сопровождается сильным увеличением объема. Это явление называется **набуханием**. Набухание студня часто приводит к усилению дисперсности его твердой фазы, вплоть до образования растворов. Так, гуммиарабик в воде, каучук в бензоле сначала набухают, а затем переходят в раствор. Нередко процесс ограничивается одним набуханием и образования раствора не происходит (например, набухание целлюлозы в воде, вулканизированного каучука в органических жидкостях). Студни первого рода называются **неограниченно набухающими**.

Наконец, все студни можно разделить на две группы: 1) группа необратимых студней, которые, будучи высушены и затем снова приведены в соприкосновение с растворителями, не набухают в нем, и 2) группа обратимых студней, которые не теряют способности к набуханию после высушивания. Примером студней первой группы могут служить гидроксиды металлов или труднорастворимые соли, а второй — желатина, агар-агар, животный клей.

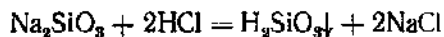
Надо отметить, что такая классификация гелей является условной, так как свойства гелей изменчивы и зависят от способа приготовления и различных других условий. Гель кремниевой кислоты, полученный из достаточно хорошо отдиализированного растворимого стекла, дрожит, как самое нежное желе, и при падении подпрыгивает как мяч, а с другой стороны, каучук при низких температурах настолько делается хрупким, что может быть растерт в порошок.

Желатина и агар-агар набухают только в воде или в водном растворе глицерина и не набухают в жидких органических веществах. Каучук набухает в сероуглероде, бензоле и его производных, но не набухает в воде. Желатина и агар-агар в холодной воде являются ограниченно набухающими студнями, а при повышении температуры становятся неограниченно набухающими.

Гели могут быть естественного и искусственного происхождения, органические и неорганические. К числу естественных органических гелей относятся разнообразные белковые вещества, крахмал, агар-агар, целлюлоза, каучук, ткани организма, кожа, протоплазма живой клетки и т. д. Гели кремниевой кислоты в природных условиях образуют разнообразные минералы, к числу которых принадлежат агаты, кальцедон, опал. К числу искусственных гелей относятся синтетический каучук, эфиры целлюлозы (нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др.).

2 Методы получения студней

Студни могут быть получены разнообразными путями. Так, например, гель кремниевой кислоты получают действием неорганических кислот на метасиликат натрия:



Гели образуются в результате разнообразных процессов полимеризации, химической конденсации и т. д. Примером является получение синтетического каучука, многих пластмасс. Образование студней возможно и из кристаллов неорганических солей (например, хлоридов металлов) при взаимодействии их с безводным жидким аммиаком. Отметим также, что студни образуются иногда в результате бактериологических и ферментативных процессов (простокваша, кефир и др.).

Разнообразные способы получения студней могут быть разбиты на две основные группы: а) желатинирование растворов и б) набухание сухих веществ (ксерогелей) в соответствующих жидких средах.

Процесс перехода раствора в студень называется **з а с т у д н е в а н и е м** или **ж е л а т и н и р о в а н и е м**. Желатинирование — это своеобразная коагуляция, когда одновременно с дисперсной фазой выпадает в осадок и дисперсионная среда. Желатинирование происходит в том случае, когда частицы золя сильно связаны с дисперсионной средой. Поэтому такие типичные коллоидные растворы, как золи благородных металлов, не способны к образованию гелей, а обработка растворов ВС сильно дегидратирующими средствами лишает их способности желатинироваться.

Процесс желатинирования можно представить себе следующим образом. Отдельные, удлиненные мицеллы, сталкиваясь между собой в процессе кинетического движения, соединяются гидрофобными участками (рис. 121). В результате образуется рыхлая сетка (каркас), которая охватывает весь объем раствора. Дисперсионная среда состоит, вероятнее всего, из молекулярно-дисперсного раствора

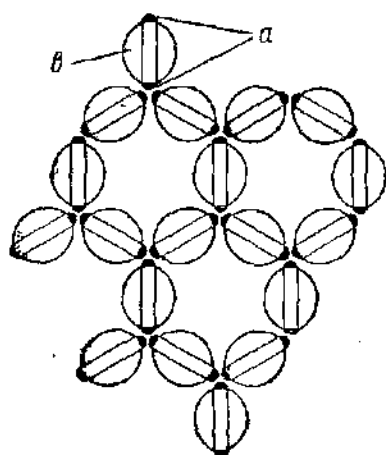


Рис. 121. Схема структуры студня:

а — гидрофобные участки; б — сольватная оболочка

очень низкой концентрации, что и приводит систему к потере подвижности. Утрата раствором текучести (не выливается из опрокинутого сосуда) служит внешним признаком момента образования студня.

Связи между частицами дисперсной фазы могут также образовываться за счет взаимодействия полярных и ионизированных групп макромолекул.

Соединение мицелл в сетку может быть настолько непрочным, что достаточно встряхивания, чтобы произошло разрушение структуры студня и получился раствор, который при стоянии опять может застыть.

Такую операцию можно повторить несколько раз. Это явление называется тиксотропией.

Таким образом, истинное застуднение обусловливается не слиянием сольватных оболочек коллоидных частиц (лиосфер), а образованием достаточно прочной внутренней структуры за счет взаимодействия незащищенных растворителем лиофобных участков мицелл.

Н. П. Песков от истинного застуднения отличает процесс загустевания. Особенностью этого последнего является слияние сольватных слоев (лиосфер) окружающих мицелл в непрерывную сольватную оболочку, общую для всех мицелл. При желатинировании наблюдается характерное изменение вязкости системы. Вязкость возрастает по мере застуднения, достигая в конечном результате значительных величин.

Вязкость, вызванная образованием в коллоидной системе внутренних структур, отличающихся от вязкости нормальных жидкостей, получила название структурной вязкости.

Структурная вязкость характеризуется тем, что она не остается постоянной при изменении давления, при котором протекает жидкость; она резко изменяется при повышенном давлении. Это объясняется нарушением структуры при определенных давлениях для каждой структурированной системы.

На желатинирование оказывают влияние следующие факторы: концентрация, температура, продолжительность процесса, электролиты, неоднородность поверхности дисперсных частиц в отношении ее сольватированности, форма частиц. Застуднение возможно лишь при такой концентрации частиц, которая достаточна для возникновения структуры. Слишком разбавленные золи и растворы или застудневают в виде отдельных хлопьев, или совсем не застудневают. Для некоторых веществ эта величина концентрации очень незначительна. Так, раствор желатины образует студни при комнатной температуре при концентрации в 1%, в то время как для агар-агара достаточна концентрация 0,2%. Температура сильно влияет на застуднение. С понижением температуры уменьшается энергия теплового движения частиц, поэтому понижение температуры способствует застуднению.

Процесс застуднения не совершается мгновенно при достижении раствором определенной температуры, но требует более или менее продолжительного времени, необходимого для перегруппировки составных частей в вязкой системе. Это постепенное застуднение носит название *с о з р е в а н и я*. Оно продолжается и после того, как уже образовался студень, и выражается в приобретении им большой механической прочности.

Электролиты, вводимые в систему, действуют различно на желатинизацию, в зависимости от их концентрации и химической природы. Анионы по желатинизирующему действию могут быть расположены в ряд: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$

Сульфат-ионы, находящиеся в начале этого ряда, способствуют застудневанию, в то время как роданид-ионы, находящиеся в конце ряда, не влияют на скорость застудневания или даже оказывают тормозящее действие.

Катионы мало отличаются друг от друга по своему желатинизирующему действию.

Действие электролитов на растворы ВС носит сложный характер. Часто оно вызывает образование связей между молекулами полимера, что приводит к понижению растворимости соединений.

При застудневании белков большое значение имеет величина рН среды. Скорость застудневания увеличивается при приближении рН раствора к изоэлектрической точке, соответствующей одинаковому количеству противоположных зарядов в молекуле.

Таким образом, факторы, способствующие частичной дегидратации лиофильных частиц, в большинстве случаев благоприятствуют застудневанию. Непременным условием застудневания является наличие в коллоидных частицах одновременно и полярных (защищенных растворителем), и неполярных (незащищенных) участков.

Действие неэлектролитов на желатинирование высокомолекулярных соединений весьма специфично. Неэлектролиты, уменьшающие растворимость, обычно способствуют желатинированию.

Форма частиц играет большую роль в процессах застудневания. Особенно хорошо желатинируются золи и растворы, образованные лентообразными, нитевидными частицами. Например, оксид ванадия (V) V_2O_5 образует ленточные (вернее, нитевидные) коллоидные частицы. Из указанного вещества удается получать студни, содержащие 99,95% воды и 0,05% V_2O_5 (рис. 101).

Желатинирование играет большую роль в технологии искусственного волокна, некоторых взрывчатых веществ, в кондитерском деле.

§ 3. Набухание

Одним из свойств высокомолекулярных соединений является набухание. Набухание связано с поглощением твердым ВС низкомолекулярной жидкости или пара. При этом наблюдается увеличение объема высокополимера и его массы.

Различают ограниченное и неограниченное набухание. Ограниченное набухание сопровождается увеличением в объеме, а неограниченное — переходом геля в золь.

С точки зрения современных взглядов набухание связано с растворением низкополимерной жидкости в высокомолекулярном веществе.

Растворение низкомолекулярных жидкостей представляет собой смешение одних молекул с другими. Так, если в пробирку с водой сверху налить спирт, то молекулы воды свободно проникают в спирт, а молекулы спирта — в воду, пока полностью молекулы этих жидкостей не перемешиваются между собой. Иная картина

наблюдается при погружении высокомолекулярного вещества в растворитель. Гибкие молекулы ВС перепутаны между собой так, что их звенья не подходят друг к другу вплотную, между отдельными звеньями остается свободное пространство. В это пространство проникают молекулы низкомолекулярной жидкости, заполняя его.

Когда заполнено свободное пространство между частицами ВС, маленькие молекулы начинают раздвигать звенья цепей ВС, в результате чего расстояние между ними увеличивается.

По мере раздвижения цепей полимеров цепи друг от друга отодвигаются, образовавшиеся пустоты при этом заполняются все новыми молекулами жидкости, в результате чего объем становится большим, ВС набухает. Проникновение молекул низкомолекулярных жидкостей в среду высокомолекулярных соединений связано с этим раздвижением звеньев, а затем цепей полимеров и называется процессом набухания. Если подходить с этой точки зрения, то процесс набухания можно назвать односторонним смещением.

Маленькие молекулы растворителя вследствие своей подвижности быстро проникают в среду больших молекул и, таким образом, растворяются в ней, в то время как большие молекулы полимера, обладающие меньшей подвижностью, не успевают за это время раствориться в низкомолекулярном растворителе.

Следовательно, говоря о набухании, можно сказать, что набухающий полимер представляет раствор низкомолекулярного компонента в высокомолекулярном веществе. Однако такое представление является несколько упрощенным. Для того чтобы низкомолекулярный растворитель растворился в высокомолекулярном, необходимо, чтобы он обладал определенным сродством к молекулам полимера. Так, например, природный каучук набухает в бензине и бензоле, но не набухает в таком низкомолекулярном растворителе, как вода. В то же время желатина хорошо набухает в воде, но не набухает в бензоле.

Следовательно, набухание является специфическим взаимодействием растворителя и растворяющего вещества, оно связано не только со структурой набухающего геля, но и с химической природой обоих компонентов.

Как уже указывалось, набухание сопровождается увеличением объема геля. Однако объем набухшего геля меньше, чем сумма объема сухого геля и объема поглощенного растворителя до набухания, т. е. при набухании происходит некоторое сокращение объема. Это явление носит название *контракции*.

В набухшем геле возникает внутреннее давление чрезвычайно большой силы.

При набухании коллоидных веществ выделяется тепло. Так, например, при набухании воздушно-сухого картофельного крахмала в воде температура повышается на 10°C на 1 г вещества.

Подсчитано, что на 1 г желатины при набухании ее в воде выделяется около 25 дж тепла, на 1 г крахмала — около 34 дж, а на 1 г гуммиарабика — 38 дж и т. д.

Вода в набухающих коллоидах находится в особом состоянии. Вот почему вода в студне замерзает не при 0°C , а намного ниже. Этим свойством воды в студне объясняется способность некоторых организмов переносить температуру жидкого воздуха (-180°C и ниже).

Для сравнения способности к набуханию отдельных веществ введено понятие о так называемой степени или числе набухания. Степенью набухания называется количество жидкости в граммах, поглощенное 1 г сухого студня. Эта величина определяется двумя методами: весовым и объемным. При весовом методе взвешивают сухой студень и набухший студень и по разности определяют степень набухания:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m},$$

где α — степень набухания; m_0 — масса геля до набухания; m — после набухания.

При объемном методе применяют два способа. Величину набухания по первому способу устанавливают по приросту объема студня $V_{\text{ст.}}$, равному разности объемов набухшего $V_{2\text{ст.}}$ и сухого $V_{1\text{ст.}}$ студней:

$$V_{\text{ст.}} = V_{2\text{ст.}} - V_{1\text{ст.}}$$

При втором способе измеряют объем жидкости $V_{1\text{ж.}}$ до погружения в нее сухого студня и объем жидкости $V_{2\text{ж.}}$ в конце опыта после удаления из нее студня.

О величине набухания судят по разности начального и конечного объема жидкости:

$$V_{\text{ж.}} = V_{1\text{ж.}} - V_{2\text{ж.}}$$

где $V_{\text{ж.}}$ — объем жидкости, поглощенной набухающим студнем.

Набухающие коллоидные вещества, увеличиваясь в объеме, оказывают давление на окружающую среду, которое получило название давления набухания. Этим свойством коллоидов пользуются часто для расширения отверстий, например выводящих каналов желез, фистул, заполняя их веществами, обладающими свойством набухания.

Давление набухания достигает иногда значительных размеров. Так, например, набухающий горох, которым заполнен череп животного, разрывает его на отдельные составные части. Так как набухание идет медленно, то разрыв костей черепа происходит по швам. Этим методом пользуются для получения костных препаратов черепа.

Интересно отметить, что давление набухания значительно больше осмотического давления. Например, некоторые растения, произрастающие на солончаковых почвах с высоким давлением, проявляют способность к набуханию.

Эти факты указывают на то, что процесс набухания не сводится только к растворению низкомолекулярного вещества в высокомолекулярном, а является более сложным процессом.

Определение величины давления набухания производится в специальных приборах. На рисунке 122 показана схема прибора Е. Позняка (1912), который состоит из цилиндра 1 с боковой трубкой 2, соединенной с манометром 3. Нижняя часть цилиндра имеет пористое дно 4, на которое кладется пластинка изучаемого вещества. Все пространство в цилиндре и в трубке 2 заполняется ртутью и прибор погружается в сосуд 5 с жидкостью. Жидкость из сосуда проникает через пористое дно, достигает пластинки, и происходит набухание, давление которого определяют манометром.

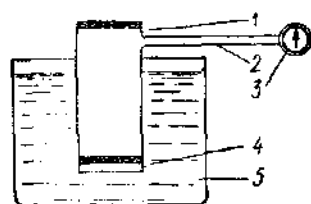
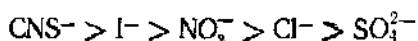


Рис. 122. Схема прибора для определения давления набухания:

1 — цилиндр; 2 — боковая трубка; 3 — манометр; 4 — пористое дно; 5 — сосуд с раствором

На величину набухания влияет степень дисперсности, температура, присутствие электролитов, рН среды, давление и природа растворенных веществ. Скорость набухания будет меньше, если студень представляет собой компактную массу, и значительно больше, если та же навеска разделена на тонкие пластинки. При повышении температуры студня ослабевают связи между цепями, набухание резко возрастает. Объем студня желатины при повышении температуры на 10°C возрастает приблизительно в два раза. При набухании высокомолекулярных веществ имеет большое значение присутствие электролитов в воде. На набухание белков очень сильное влияние оказывают кислоты и щелочи. Повышение заряда и гидратации уменьшает прочность между частицами белков, способствуя набуханию. Поэтому в изоэлектрической точке отмечается минимум набухания. При сдвиге рН в обе стороны от изоэлектрической точки набухание увеличивается, проходит через максимум и вновь понижается вследствие большой концентрации ионов H^{+} и OH^{-} . Минимум набухания желатины проявляется при значении рН, приблизительно равном 4,6, а максимум набухания при значении рН, приблизительно равном 3,2.

На набухание оказывают также влияние и нейтральные соли, причем, как показали исследования, наибольшее влияние оказывают анионы, действие катионов является сравнительно незначительным. Анионы по их действию на процесс набухания могут быть расположены в ряд, который оказывается обратным ряду для желатинирования (см. § 2):



Такой ряд называется о б р а т н ы м л и о т р о п н ы м р я д о м. В начале ряда расположены ионы, способствующие набуханию, а в конце — ионы, тормозящие набухание.

Явление набухания имеет большое значение в физиологических процессах. Известно, что лишь после набухания зерна происходит

прорастание, рост и развитие растения. Молодой растущий организм, содержащий в большом количестве воду, имеет большую степень набухания коллоидов, вследствие чего все процессы обмена совершаются особенно энергично. В период интенсивного роста, усиленного деления клеток в начале утробной жизни младенца степень набухания коллоидов столь велика, что вода составляет 95% массы плода. Содержание воды у новорожденного составляет уже 70—75%, у взрослого — 60%. Постепенное старение сопровождается уменьшением способности к набуханию, и в живом организме к старости замедляются процессы обмена, замечается буквальное высыхание организма, уменьшение его объема: морщины являются характерными признаками старости, следствием потери коллоидами способности к набуханию.

Способностью гелей к набуханию пользуются в технике в разнообразных производствах, так, при производстве консервов, в состав которых входят крупы и бобовые (фасоль, горох, чечевица и др.), а также при хлебопечении, где основную роль играет набухание коллоидов муки.

§ 4. Оводнение и высыхание гелей. Гистерезис

Если необратимый гель, например кремниевую кислоту, поместить в атмосферу, насыщенную парами воды, то произойдет адсорбция этих паров гелем — оводнение его. При этом отмечено, что объем этого геля остается почти неизменным. Это указывает на то, что характер поглощения воды гелем кремниевой кислоты иной, чем у желатины и сводится, главным образом, к заполнению пор, которыми пронизан гель. Если затем свежееводненный гель кремниевой кислоты поместить в эксикатор с концентрированной серной кислотой, то такой гель будет терять воду — происходит обезвоживание.

Изменение давления пара воды над гелем при обезвоживании показано на рисунке 123. На оси абсцисс отложены степени оводнения, на оси ординат — соответствующие давления водяного пара.



Рис. 123. Кривая давления пара при оводнении и обезвоживании кремниевой кислоты

Отдача и поглощение воды гелем идет круговым процессом. Однако кривые оводнения и обезвоживания не совпадают.

Такое явление, когда какое-либо превращение в системе в одну сторону идет по одной кривой, а в другую — по другой, называется гистерезисом.

Явление гистерезиса наблюдается не только у геля кремниевой кислоты, но и в гелях оксидов железа (III) и алюминия, желатины, целлюлозы и др.

§ 5. Синерезис (отмокание)

Застуднение системы, происходящее самопроизвольно, не всегда является конечной стадией ее изменений. Студень, содержащий большее или меньшее количество жидкости, со временем начинает постепенно изменять свои свойства, что называется *старением системы*. Старение характерно для всех вообще коллоидных систем. Благодаря явлению старения в некоторых случаях коллоидная система претерпевает ряд дальнейших превращений, в частности происходит разделение ее на две фазы: жидкость и гель. Это явление получило название синерезиса или отмокания. Жидкость, отделившаяся от студня, не представляет собой чистого растворителя, а является разбавленным раствором. Так, сыворотка, образовавшаяся при отделении простокваши, содержит соли и небольшие количества коллоидов.

Синерезис можно наблюдать как у коллоидов, так и у студней высокомолекулярных соединений: студни крахмала, агар-агара, желатины, мыла, простокваши, каучука, вискозы, студней некоторых красителей и т. д. Первые стадии черствения хлеба связаны с явлением синерезиса.

Явление синерезиса наблюдается при изготовлении взрывчатых веществ: например, кордит при синерезисе выделяет нитроглицерин. Образование патологических опухолей, а также секрети желез рассматриваются как проявление синерезиса.

У студней высокомолекулярных соединений процесс синерезиса обратим. Иногда достаточно одного нагревания для того, чтобы систему, претерпевшую синерезис, вернуть в прежнее состояние. На практике этим пользуются, например, для освежения зачерствевшего хлеба.

Синерезис протекает или самопроизвольно, или под влиянием электролитов и веществ, понижающих растворимость высокомолекулярных соединений. Так, например, студни желатины синергируют при добавлении к ним эфира; студни бензопурпурина и геранина синергируют при добавлении хлорида натрия. Самопроизвольный синерезис вызывается недостаточной устойчивостью геля или физико-химическими превращениями, приводящими к снижению устойчивости.

Синерезис возникает вследствие изменения взаимного положения частиц дисперсной фазы геля. Если при этом частицы сближаются, то свободное пространство между ними уменьшается и дисперсионная среда частично выжимается. Отсюда понятно, почему электролиты-коагуляторы, увеличивающие силы притяжения между частицами, способствуют синерезису, почему у многих гелей дисперсионная среда может отжиматься давлением.

Увеличение концентрации студня в одних случаях способствует синерезису, что наблюдается у кремниевой кислоты, каучука и иногда у вискозы. В других случаях увеличение концентрации ослабляет процесс, что замечено у крахмала, агар-агара, ацетилцеллюлозы и вискозы.

На синерезис оказывает большое влияние температура и значение рН. Повышение температуры ускоряет синерезис. Так, например, для гераннина при 25 °С он заканчивается через 5 дней, а при 6 °С — через 24 дня, т. е. с падением температуры наблюдается уменьшение скорости синерезиса.

Изменение рН, приближающее систему к изоэлектрической точке, как правило, способствует синерезису, в частности для белков.

§ 6. Диффузия и электропроводность в студнях

Студни являются средой, в которой, как и в жидкостях, протекают различные физические и химические процессы.

К физическим процессам относятся диффузия, электропроводность и другие, а к химическим — реакции между веществами, содержащимися в растворителе и в студне.

В случае химических реакций следует различать реакции, протекающие без образования нерастворимых продуктов и с их образованием.

Диффузия в гелях зависит от концентрации геля, структуры его, природы и концентрации диффундирующего вещества.

В низкоконцентрированных студнях скорость диффузии веществ с малой молекулярной массой не отличается от скорости в жидкостях. Например, диффузия раствора хлорида натрия в студне желатины или агар-агара в пределах концентрации их до 2 % протекает с той же скоростью, что и в воде. При концентрациях выше 2 % для желатины и выше 10 % для агар-агара заметно уже некоторое понижение скорости диффузии.

Более концентрированные студни замедляют скорость диффузии вследствие образования более или менее прочной структуры, особенно это сказывается при диффузии крупных молекул. Так, высокомолекулярные растворы, в частности различного рода красители, диффундируют значительно медленнее, чем растворы веществ с обычными размерами молекул.

Однако диффузия замедляется и в случае низкомолекулярных растворов таких электролитов, как сульфаты, где ионы SO_4^{2-} обладают большой гидратацией.

Неэлектролиты, такие, как сахар, глицерин, спирт, уменьшают диффузионную проницаемость гидростудней желатины, агар-агара, в то время как мочевины увеличивает.

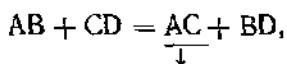
Следовательно, диффузия в студне зависит от концентрации и природы структурообразующего вещества студней, от природы и строения диффундирующего вещества.

Студни, содержащие электролиты, обладают электропроводностью. Электропроводность, как известно, связана со скоростью передвижения ионов. В случае значительной концентрации студня электропроводность уменьшается, так как структура студня влияет на скорость передвижения ионов.

§ 7. Химические реакции в студнях

Эти реакции не отличаются от реакций в растворах. Однако вследствие отсутствия конвекционных токов реакции в студнях протекают без перемешивания. Поэтому в случае образования в результате химической реакции нерастворимого соединения кристаллизация идет более медленно и спокойно; кристаллы в этих условиях можно получить больших размеров.

Диффузия какого-либо вещества АВ из раствора в студень, содержащий вещество CD, способное реагировать с образованием нерастворимого вещества



приводит к образованию осадка в виде системы следующих друг за другом слоев или зон.

Например, нитрат свинца, диффундируя в гель 1-процентного агар-агара, содержащий 0,01 моль иодида калия, производит осаждение иодида свинца в виде слоев, изображенных на фотографии (рис. 124, а). Слои осадка выделяются на увеличивающихся расстояниях. Известны системы, в которых зоны осадка выделяются на уменьшающихся расстояниях, например во второй пробирке (рис. 124).

а) Слои иодида серебра, полученные при диффузии 0,5-процентного раствора нитрата серебра и 1-процентного агар-агара, содержащего 0,01 моль иодида калия. Эти же диффузионные системы с плоской поверхностью дают осадки в виде концентрической системы колец (рис. 124, а). Чаще получаются более сложные формы распределения осадка: в виде всякого рода утолщений, разрывов, развилок, симметрично расположенных строго по радиусам (рис. 124).

б) Иногда осадки формируются в спиралевидные линии. На фотографии (рис. 124, е) показана двойная спираль. Она образовалась при диффузии из 8,4-процентного раствора серебра, нанесенного в виде капли в центр плоского слоя студня 4-процентной желатины,

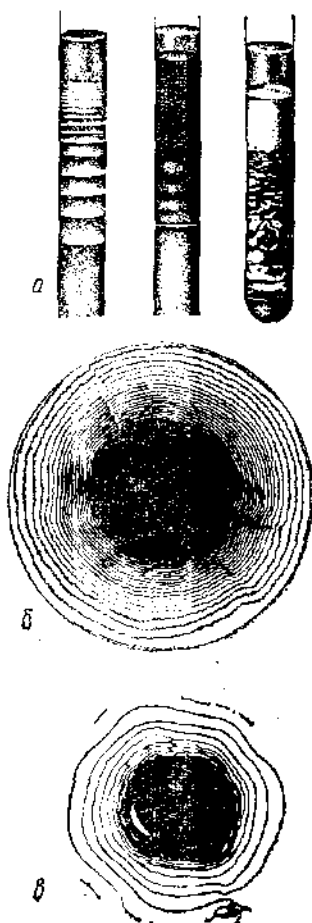


Рис. 124. Образование слоистых осадков при диффузии в гелях

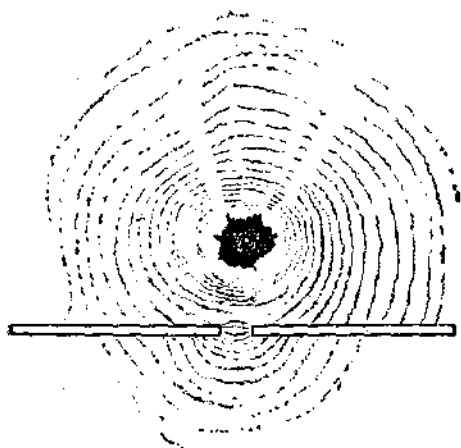


Рис. 125. Волнообразное распределение диффузионных колец в гелях

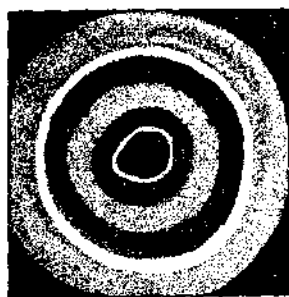


Рис. 126. Ритмические отложения в минерале (фото агата уменьшено в 1/2 раза)

содержащей 0,1% бихромата калия. Эти явления периодического выделения осадка часто называют кольцами Лизеганга, по имени ученого, положившего начало их систематического изучения (1896). Хотя общепризнанной теории образования колец Лизеганга нет, но некоторые из вышеуказанных теорий привели к открытию новых свойств диффузионных систем.

В 1897 г. Вильгельм Оствальд предложил объяснение образования периодических наслоений как результат периодического пересыщения. Нерастворимое вещество остается некоторое время в ненасыщенном состоянии. Под влиянием диффузии оно перемещается до тех пор, пока не достигнет уровня пересыщения. Тогда происходит образование слоя осадка. Процесс снова повторяется.

В дальнейшем удалось доказать способность многих солей образовывать пересыщенное состояние. Так, иодид свинца образует с водой 0,01-процентные насы-

щенные растворы, а в 1-процентном растворе агар-агара его содержание в тех же условиях повышается до 0,2%.

Наряду с теорией пересыщения разрабатывается волновая теория периодических наслоений, согласно которой распределение осадка в диффузионных системах внешне фиксируется как распространение волн. Действительно, многие препараты показывают удивительное сходство распределения слоев с волнами на поверхности воды.

Рассматривая совокупность слоев осадка как системы волн, удастся предвидеть многие их свойства, в том числе и разнообразные формы слоев осадка. Образование осадков подчиняется прин-

ципу Гюйгенса. На рисунке 125 показан препарат в чашке Петри, где слой 1-процентного агар-агара, содержащий 0,01 мг иодида калия, разделен экраном с отверстием, равным расстоянию между двумя слоями осадка. Капля насыщенного нитрата свинца нанеслась, как показано на рисунке 125, на слой желатины по одну сторону экрана.

Слои после прохождения через отверстие экрана дают новую систему полуокружностей с центром в отверстии экрана в полном согласии с принципом Гюйгенса. Эти слои, конечно, только по форме напоминают волны. Природа их пока неясна.

Изучение диффузионных систем с периодическим распределением вещества преследует цель объяснения ряда аналогичных явлений природы.

Периодические структуры встречаются в горных породах и в минералах земной коры. Хорошо изучено образование слоистых рисунков в агатах (рис. 126). Горячие растворы из недр земли приносят растворы силикатов. Эти соединения в пустотах горных пород превращаются в гели.

Диффузия растворов соединений железа (III) в гель кремниевой кислоты приводит к образованию слоев зеленого или черного цвета и железа (III) — бурого и красного цветов. Еще чаще встречаются периодические структуры в растительных и животных организмах. На рисунке 127, б изображен почечный камень в разрезе. В центре — урат, снаружи — скорлупа из фосфатов. Хорошо видна слоистая структура. На рисунке 127, а изображено образование в легких больного туберкулезом так называемого творожистого гнезда, обызвествленного и окруженного плотной соединительнотканной сумкой. В центре образования хорошо видна периодическая структура.

Если эти структуры аналогичны диффузионным образованиям, то результаты изучения диффузионных систем помогут найти спо-

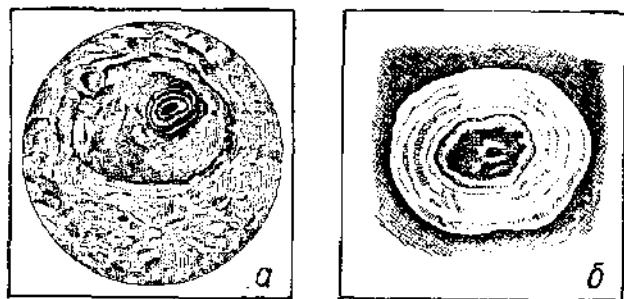


Рис. 127. Ритмические отложения в тканях животных организмов:

а — обызвествленный туберкулезный очаг в легком; б — почечный камень (в центре — урат; снаружи — скорлупа из фосфата)

собы удаления подобного рода образований из организма. Работами советских и зарубежных ученых установлено, что диффузия цитратов в сосуды, содержащие гели со следами фосфатов кальция, разрушает их. Соответственно этому в аналогичных условиях разрушаются и почечные камни. Эти работы прокладывают путь новым средствам лечения в медицине.

Глава XVI

ЭМУЛЬСИИ И ПЕНЫ

§ 1. Общие свойства эмульсий

Дисперсные системы, в которых дисперсионная среда и дисперсная фаза находятся в жидком состоянии, называются эмульсиями. Эмульсии являются обычно системами грубодисперсными, у которых капельки дисперсной фазы имеют размеры от 1 до 50 мкм. Обе жидкости, образующие эмульсию, практически взаимно не растворимы и очень сильно отличаются друг от друга по характеру образующих их молекул. Если одна из жидкостей является полярной (например, вода), то вторая — неполярная или малополярная (например, органическая жидкость).

Малополярные органические жидкости (бензол, анлиин, керосин, масло и др.), представляющие одну из фаз эмульсии, условно называют маслом.

В типичных (чаще встречаемых на практике) эмульсиях одной из двух жидкостей является вода. Можно получить эмульсию так называемого типа «масло в воде» (сокращенно м/в) или эмульсию типа «вода в масле» (в/м). В эмульсиях первого типа масло является дисперсной фазой; в эмульсиях второго типа, наоборот, вода является дисперсной фазой, масло — дисперсионной средой. Эмульсии обычно образуются при дроблении одной жидкости в другой (диспергировании). При дроблении жидкости на капельки происходит сильное увеличение суммарной поверхности раздела между двумя жидкими фазами, а вместе с этим и увеличение избыточной поверхностной энергии. Как известно, система, обладающая избыточной энергией, неустойчива. Уменьшение избыточной энергии происходит за счет сокращения поверхности при слиянии (коалесценции) отдельных капелек друг с другом. В результате этого дисперсная система постоянно расслаивается на два несмешивающихся слоя.

Подобно коллоидным системам, эмульсия может быть устойчива только в присутствии веществ, которые, адсорбируясь на поверхности капелек, препятствуют их слипанию. Вещества (стабилизаторы), которые обуславливают устойчивость эмульсий, называются

эмульгаторами. Эмульгаторы, в зависимости от их природы, могут стабилизировать эмульсию путем понижения поверхностного натяжения, придания частицам эмульсии электрических зарядов, одинаковых по знаку, а также путем образования на поверхности раздела компактной пленки из эмульгатора, обладающей механической прочностью.

К эмульгаторам относятся мыла, белки и ряд синтетических продуктов. По своей химической природе и физическим свойствам эмульгаторы сильно отличаются друг от друга. Почти все они являются поверхностно-активными веществами и, следовательно, адсорбируясь на поверхности раздела одной из фаз, понижают силы поверхностного натяжения, возникающие на границе раздела не растворяющихся друг в друге жидкостей.

Для эмульсий типа м/в хорошими эмульгаторами могут служить растворимые в воде мыла, т. е. натриевые и калиевые соли жирных кислот. Молекулы этих соединений, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, не только снижают поверхностное натяжение на ней, но благодаря закономерной ориентации в поверхностном слое создают в нем пленку, обладающую механической прочностью и защищающей эмульсию от разрушения. Для эмульсии типа в/м аналогичную роль играют нерастворимые в воде мыла: кальциевые, магниевые и алюминиевые соли жирных кислот (рис. 128).

Помимо мыла, хорошими эмульгаторами являются ВС, в частности белки (желатина, альбумин, казеин). Так, например, в коровьем молоке эмульгатором эмульсии жира служит казеин, а в латексе (молочном соке каучуконосных растений) эмульгаторами являются белковые вещества.

Эмульсии, подобно золям, относятся к системам гетерогенным агрегативно малоустойчивым; степень дисперсности эмульсий более низкая, чем в обычных коллоидных растворах. Так, например, размеры частиц жира в коровьем молоке составляют в среднем $5 \cdot 10^{-5}$ см. Устойчивость эмульсий с частицами столь большого размера обусловлена в первую очередь образованием механически прочных пленок на поверхности раздела фаз.

В некоторых случаях защитные пленки с высокими механическими свойствами могут образовать и твердые порошкообразные материалы. Эмульгирующее их действие большей частью основывается на избирательном смачивании их жидкостями, входящими в состав эмульсии. При этом эмульгаторы, смачивающиеся водой, называются

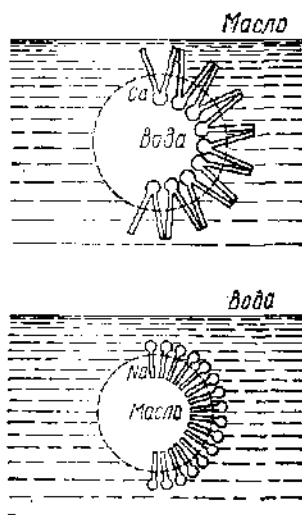


Рис. 128. Схема расположения молекул эмульгатора

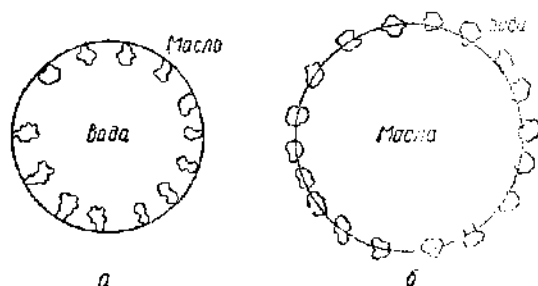


Рис. 129. Схематическое расположение частиц твердых эмульгаторов

гидрофильными, смачивающиеся маслом — гидрофобными или олеофильными. К гидрофильным порошкообразным эмульгаторам относятся различные глины, мел, гипс, стекло; к гидрофобным — сажа, сульфиды некоторых металлов (PbS , HgS), иодиды (PbI_2 , HgI_2) и некоторые органические вещества. Гидрофильный эмульгатор стабилизирует эмульсии типа м/в, а гидрофобный — типа в/м.

Механизм стабилизации эмульсии порошкообразными эмульгаторами можно разобрать на следующей схеме. При перемешивании крупинок гидрофильного порошка со смесью воды и масла вначале образуется смесь эмульсий двух типов: м/в и в/м. Крупинки эмульгатора будут адсорбироваться на поверхности двух фаз, однако расположение их на капельках воды и на капельках масла различно: крупинки эмульгатора как бы втягиваются в водную фазу и выталкиваются из масляной фазы (рис. 129). Вследствие этого поверхность капелек воды остается незащищенной, что приводит к коалесценции, и эмульсия типа в/м разрушается. Поверхность масляных капелек покрыта крупинками эмульгатора, и это защищает их от коалесценции. Таким образом, эмульсия типа м/в в присутствии гидрофильного эмульгатора оказывается устойчивой.

При перемешивании гидрофобного порошка с той же смесью и масла гидрофобные частички втягиваются в масляную фазу и выталкиваются из водной среды. Из частиц эмульгатора на поверхности капелек воды образуется защитный слой, в то время как значительные участки поверхности масляных капелек остаются незащищенными, эмульсия типа м/в разрушается.

Можно получить эмульсии, содержащие 90—95% и более процентов дисперсной фазы от общей массы эмульсии. Так, можно получить эмульсии бензола в воде с концентрацией бензола до 95%, а эмульсию парафина в воде с содержанием 99% парафина.

В таких концентрированных эмульсиях частицы деформированы и могут сильно отличаться от шарообразной формы. В подобных сильно концентрированных эмульсиях дисперсионная среда сохраняется часто в виде тонкой пленки между частицами эмульсии. В этих системах механическая прочность пленки препятствует

коалесценции. По внешнему виду такие системы очень близки к пенам (последние отличаются только тем, что ячейки в них заполнены воздухом), а по консистенции они приближаются даже к твердым веществам (сохраняют форму, не растекаются).

§ 2. Получение эмульсий и обращение фаз

Эмульсия получается двумя методами: 1) путем дробления капель или 2) путем образования пленок и их разрыва на мелкие капли. Первый метод осуществляется обычно путем медленного прибавления диспергируемого вещества в дисперсионную среду в присутствии эмульгатора при непрерывном и сильном перемешивании. Главными факторами, от которых зависит степень дисперсности частиц получаемой эмульсии и устойчивости ее, являются скорость перемешивания, скорость введения диспергируемого вещества и его количество, природа эмульгатора и концентрация его, температура и pH среды. Так, например, при сильном недостатке эмульгатора степень дисперсности настолько мала, что пленка эмульгатора не в состоянии выдержать большие частицы, легко будет рваться и устойчивой эмульсии не получится. Поэтому для тонкодисперсных и устойчивых эмульсий требуется такое количество эмульгатора, которое способно насытить поверхность диспергируемого вещества и стабилизировать его.

Механизм образования эмульсии методом разрыва пленок состоит в следующем. Жидкость, образующая дисперсионную фазу (например, масло), при медленном прибавлении к дисперсионной среде образует пленку. Эта пленка разрывается пузырьками воздуха, выходящими из отверстия трубки, которые находятся на дне сосуда. Образуются мелкие единичные капли. Одновременно пузырьки воздуха энергично размешивают всю жидкость и этим самым способствуют дальнейшему эмульгированию. В настоящее время для получения концентрированной эмульсии масла с водой ее подвергают действию ультразвука.

В некоторых случаях сравнительно грубые природные эмульсии переводят в более тонкие (гомогенизируют). Для этой цели грубая дисперсия подается под большим давлением в отверстие *A* гомогенизатора (рис. 130). Конус *B*, удерживаемый регулируемой пружиной *Д*, отжимается, и эмульсия выходит через образовавшийся очень узкий просвет между конусом и стенкой — в отросток *C*. Таким путем, например, величину жировых капелек молока можно уменьшить примерно в 10 раз. Такое гомогенизированное молоко очень устойчиво и не образует слоя сливок.

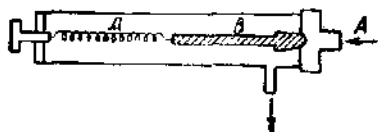


Рис. 130. Схема гомогенизатора:
A — подача эмульсии; *B* — конус;
Д — пружина

При добавлении некоторых веществ к эмульсии типа м/в последняя может превратиться в эмульсию типа в/м. Такой процесс, в результате которого дисперсная фаза взятой эмульсии становится дисперсионной средой в образующейся новой эмульсии, а дисперсионная среда взятой эмульсии становится дисперсной фазой новой эмульсии, получил название *о б р а щ е н и е ф а з э м у л с и и*.

Подобное обращение фаз эмульсии происходит при добавлении эмульгатора, стабилизирующего противоположный тип эмульсии. Так, например, эмульсия типа м/в, стабилизированная натриевой солью жирных кислот, обращается в эмульсию типа в/м введением солей кальция, в результате чего образуются кальциевые соли жирных кислот, которые лучше стабилизируют эмульсию типа в/м.

Обращение фаз эмульсий происходит также в результате механического разрушения стабилизирующих пленок, например при сбивании сливок в масло.

§ 3. Разрушение эмульсий

Эмульсии со временем самопроизвольно разрушаются. На практике в некоторых случаях возникает необходимость ускорить разрушение эмульсий. Такая необходимость появляется, когда наличие эмульсии затрудняет дальнейшую обработку или применение материала, например разрушение эмульсии воды в сырой нефти или эмульсии ланолина, образующегося при очистке овечьей шерсти, и т. д.

Ускорить процесс разрушения эмульсии можно различными способами, ведущими к уменьшению прочности защитной пленки эмульгатора и к увеличению возможности соприкосновения частиц друг с другом. Приведем следующие практические наиболее важные методы разрушения эмульсий:

1. *Химическое разрушение защитных пленок эмульгатора* соответствующим реагентом, например мыльной пленки действием сильной минеральной кислоты.

2. *Прибавление эмульгатора*, способного вызвать обращение фаз эмульсии и снижающего этим прочность защитной пленки, например стабилизированная натриевым мылом эмульсия типа м/в в момент обращения в эмульсию типа в/м (при введении солей кальция) будет находиться в менее стойком состоянии.

3. *Адсорбционное замещение эмульгатора* другим веществом более поверхностно-активным, но не обладающим способностью образовывать достаточно прочные пленки.

4. *Термическое разрушение* — расслоение эмульсий нагреванием. При повышении температуры уменьшается адсорбция эмульгатора, а также и уменьшается вязкость — все это ведет к разрушению эмульсии.

5. *Механическое воздействие*. К этому методу относится механическое разрушение стабилизированных пленок. Примером может

служить сбивание сливок в масле. К механическому воздействию относится и центрифугирование, с помощью которого может быть достигнуто значительное концентрирование эмульсии. Например, отделение сливок от обрат с помощью сепаратора.

6. Действие электрического тока или электролитов вызывает разрушение эмульсий, стабилизированных электрическим зарядом частиц. Этот метод особенно широко применяется для разрушения эмульсий типа воды и нефти.

§ 4. Моющее действие поверхностно-активных веществ

С давних пор для удаления загрязнений с поверхности ткани, очистки посуды и других предметов пользуются водными растворами мыл, соды и других моющих средств.

В настоящее время значительно расширился ассортимент моющих средств, представляющих собой разнообразные искусственные препараты на основе сложных органических веществ.

Молекулы таких моющих средств состоят из гидрофобного углеводородного радикала (содержащего от 8 до 20 атомов С) и какой-нибудь гидрофильной полярной группы, например COOH , SO_3H и др.

Наличие в молекуле этих мылоподобных веществ гидрофильной группы обеспечивает хорошее диспергирование в воде основной части молекулы — гидрофобного радикала.

Широко распространены в промышленности, особенно для очистки искусственных тканей, линолеума, шерсти и т. п., так называемые сульфомыла, т. е. соли органических сульфокислот.

Моющее действие мыл и разнообразных моющих средств заключается в удалении с очищаемой поверхности прилипших к ней мельчайших частиц грязи и тончайших масляных пленок.

Согласно разработанной советскими учеными — академиком П. А. Ребиндером и его сотрудниками — теории, моющее действие представляет собой сложный комплекс взаимосвязанных процессов — смачивания, пептизации, эмульгирования и стабилизации частиц, загрязняющих поверхность вещества, подвергаемого очистке и вспениванию. Все эти процессы обусловлены возникновением на поверхности раздела коллоидно-адсорбционных слоев. Поэтому мыла и другие моющие средства должны быть хорошими эмульгаторами для эмульсий типа масло — вода, обладать высокой поверхностной активностью и ярко выраженными коллоидными свойствами в водных растворах. Для того чтобы обеспечить надлежащее смачивание, поверхностное натяжение моющего раствора должно быть почти вдвое ниже, чем у воды.

Благодаря адсорбции молекул моющих средств на поверхности вещества, подвергаемого очистке, и на поверхности частичек грязи или капелек масла происходит их отрыв от очищаемой поверхности, т. е. пептизация и стабилизация.

Частишки грязи и капельки жидких загрязнений образуют стойкую водную эмульсию или суспензию, которая и удаляется с загрязненной поверхности моющим раствором.

Важную роль играет и пенообразование, так как обильная и стойкая пена способствует механическому удалению загрязнений.

Изучение моющего действия мыл и других моющих средств показывает, что оно возрастает в большинстве случаев с увеличением длины углеводородной цепи, а также с концентрацией моющего средства в растворе.

§ 5. Пены

Пена представляет собой концентрированную эмульсию газа в жидкости. Пузырьки газа (или воздуха), отделенные друг от друга тонкими жидкими пленками, пронизывают жидкость. Характерным свойством пен является не столько наличие дисперсной фазы газа, сколько их своеобразная сплошная структура — отдельные пузырьки газа (или воздуха) связаны друг с другом отделяющими их пленками в сплошную ячеистую сетку (рис. 131).

Если в жидкости свободно распределены пузырьки газа, то это еще не пена, а только обычная эмульсия газа в жидкости.

Примером такой эмульсии может служить водопроводная вода, которая вытекает из крана под сильным напором. Она не прозрачная, а мутная, молочно-белого цвета. Такая вода кажется загрязненной какими-то взвешенными частичками. В действительности же мутность создается мелкими пузырьками воздуха, выделяющимися из растворов вследствие изменения давления. Они образуют эмульсию, которая легко расслаивается — сверху образуется мутный слой, а внизу — прозрачная вода.

Пены образуются при встряхивании или кипячении жидкости или

при пропускании воздуха через раствор. Пены, подобно эмульсиям, являются неустойчивыми системами. В пенах с пузырьками газа соприкасается значительная поверхность жидкости (оболочки пленок пены), а поскольку система стремится уменьшить поверхность раздела жидкость — воздух, то пена быстро разрушается.

Для того чтобы получить устойчивую пену, так же как и при приготовлении эмульсий, необходим третий компонент. Его роль сводится к образованию поверхностного слоя, отличающегося по составу от взятой для приготовления пены жидкости.

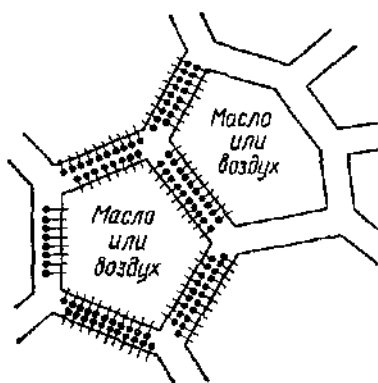


Рис. 131. Структура желатинированных эмульсий и пен

Чистые жидкости не обладают способностью образовывать устойчивую пену потому, что при вспенивании происходит увеличение поверхности. Поверхностное натяжение жидкости препятствует этому, и пузырьки тотчас же лопаются, сливаясь с общей массой жидкости.

Мерой устойчивости пены (времени жизни) является время от момента ее образования до самопроизвольного разрушения. Одним из методов определения устойчивости пены является измерение времени жизни отдельного пузырька пены, образованного пропусканием воздуха через капилляр, погруженный в жидкость. Другой способ заключается в измерении времени, необходимого для полного разрушения определенного столба пены.

Устойчивость пены зависит от природы пенообразователя (стабилизатора), его концентрации, температуры, вязкости жидкости и электролитов.

В присутствии низкомолекулярных жирных спиртов и кислот время жизни пены не велико — не более 20 сек. При этом с увеличением их концентрации устойчивость пены сначала растет до определенной величины и далее уменьшается. Так, оптимальная концентрация этилового спирта составляет 0,28 *моль/л* при времени жизни пены 5 сек, а изоамилового спирта — 0,036 *моль/л* и 17 сек соответственно.

Высокомолекулярные поверхностно-активные вещества сапонин, лецитин, желатина, казеин, протенны, альбуминопектин дают пены с временем жизни сотни и тысячи секунд, их называют также коллоидными пенообразователями. С увеличением их концентрации устойчивость пены монотонно растет. Коллоидные пенообразователи образуют мелкоячеистую пену.

Пены с высокой устойчивостью образуют мыла и мылоподобные вещества. Так, например, Дж. Дьюару удалось сохранить при определенных условиях мыльную пленку в течение 3 лет. Зависимость устойчивости пен от концентрации мыла такая же, как и в случае спиртов и жирных кислот. Пену могут образовывать также тонкие порошки твердых веществ. Однако их устойчивость зависит от определенного размера частиц. Обычно слишком мелкие частицы или крупнозернистые порошки дают менее устойчивые пены, чем частицы средних размеров.

С повышением температуры время жизни пены уменьшается, так как при этом увеличивается десорбция пенообразователя из поверхностного слоя, а также уменьшается вязкость. Ускоряется также испарение, что способствует разрушению пены.

С увеличением вязкости жидкости устойчивость пены возрастает. Электролиты, как правило, снижают время жизни пены.

На устойчивость пены влияет испарение. Если пенообразователь летучий, то его концентрация в поверхностном слое может быстро уменьшаться вследствие испарения и пленка быстрее разорвется. Испарение дисперсионной среды также ускоряет разрушение пены, так как пленка при этом быстрее утончается.

§ 6. Причины устойчивости пены

Наблюдения показывают, что пленка во времени утончается. При этом она интерферирует, причем окраска изменяется от длинноволновой в сторону коротковолновой части видимого света. И наконец, при толщине меньше 0,1 μm пленка становится серой и далее разрушается.

По данным Б. В. Дерягина и А. С. Татиевской, при наименьшей толщине мыльной пленки она состоит из двух мономолекулярных слоев мыла, между которыми заключен полимолекулярный слой воды. Молекулы мыла расположены в пленке в виде частокола.

Единой теории устойчивости пен нет. Считают, что причины устойчивости пен для различных пенообразователей могут быть различны.

Пена напоминает пчелиные соты. В местах, где стенки пены соединяются, образуются углы с сильно вогнутой поверхностью. По теории капиллярности давление жидкости на участках с сильно вогнутой поверхностью понижено, что вызывает приток жидкости от плоских к вогнутым участкам. В результате пленка утончается. Пленка как бы вытекает через плоский капилляр, образованный слоями пенообразователя. Пенообразователь замедляет стекание жидкости к углам, обуславливает высокую поверхностную вязкость пленки и ее структурно-механическую прочность. Адсорбционные слои пенообразователя образуют с водой два двойных электрических слоя или гидратные слои.

По Дж. Гиббсу пленка отвечает на местные растяжения увеличением поверхностного натяжения, а на сжатие — его понижением. Эффект Дж. Гиббса (упругость пленки) обеспечивает прочность пены.

Действительно, при растяжении пленки поверхностная концентрация пенообразователя должна уменьшаться, что приведет к повышению поверхностного натяжения, а сжатие будет приводить к противоположному эффекту. Повышение поверхностного натяжения препятствует оттоку жидкости. Следовательно, при достижении минимальной толщины пленка может существовать во времени, не утончаясь.

П. А. Ребиндер объясняет устойчивость мыл и мылоподобных веществ образованием высоковязких адсорбционных слоев, имеющих студнеобразное строение, которые обуславливают механическую прочность пены и препятствуют стеканию жидкости к углам ячейки.

Во времени в пене более мелкие пузырьки уменьшаются и исчезают, а более крупные — растут. Это объясняется тем, что по законам капиллярности давление газа в мелких пузырьках больше, чем в крупных, и газ диффундирует из мелких в крупные пузырьки.

§ 7. Практическое значение эмульсий и пен

Биологическое значение эмульсий очень велико. Такие вещества, как молоко и яичный белок, весьма сложные по своему составу, в основном могут быть охарактеризованы как эмульсии типа м/в жиров в водном растворе протеинов и солей. Известно также, что усвоение жиров в организме идет через их эмульгирование под влиянием желчи. Из природных эмульсий, имеющих большое применение в промышленности, следует указать на латекс (млечный сок каучуконосных растений), эмульсию воды в природной нефти.

Некоторые эмульсии получают в производстве. Примерами искусственно полученных эмульсий являются различные фармацевтические препараты. Многие пищевые продукты также представляют собой эмульсии. Например, сливочное масло, мороженое, маргарин являются искусственно приготовленными эмульсиями.

Битумные эмульсии применяют при холодном асфальтировании дорог, в качестве краски, для жирования кож, а также в качестве инсектицидов в сельском хозяйстве. В виде эмульсий находят себе большое применение многие так называемые «режущие» масла, которые содержат поверхностно-активные вещества, адсорбирующие металлы и облегчающие при этом резание и механическую обработку.

Самое разнообразное применение в производственной практике находят пены. Так, в текстильной промышленности пены используют в процессе мойки тканей, стойкие пены используют при тушении пожаров. Пены обеспечивают нормальный технологический процесс в виноделии, в кондитерском производстве. Устойчивые эмульсии и пены широко используются в флотационных процессах.

В зависимости от назначения и характера пены применяются различные пенообразователи. Например, при обогащении руд и минералов по методу флотации пенообразователем чаще всего служит сосновое масло.

Для пен, образующихся в пенных огнетушителях, пенообразователем является лакричный экстракт, солодовый росток (отход пивоваренного производства), щелочные соли сульфо-нафтенных кислот и т. д.

В некоторых производствах присутствие пен нежелательно, например в производствах мыла, дрожжей, сахара, каучука и др. Для их разрушения применяются специальные вещества — пеногасители. Малые добавки пеногасителя разрушают весьма стойкие пены (например, в производстве дрожжей).

Эффективными пеногасителями являются сложные эфиры, свободные жирные кислоты. Так, одна капля сложного эфира полностью разрушает пену в стакане пива. По-видимому, пеногаситель лучше адсорбируется в поверхностном слое и вытесняет из него пенообразователь.

Пены могут быть разрушены и механическим путем. Продувая воздух над поверхностью пенящегося раствора при кипении, мы разрушаем пузырьки образовавшейся пены. Происходит это потому, что пленка как бы высыхает, а также поток воздуха действует механически.

Флотация, как было упомянуто выше, широко используется для обогащения полезных ископаемых. Метод обогащения и разделения руд путем обработки их в тонко измельченном состоянии водой, содержащей масла и эмульгаторы (пенообразователи), называется флотацией (от франц. *flottation* — плавать). В основе метода лежит использование различий в физико-химических свойствах частиц минералов, а именно различие в смачиваемости водой, во взаимодействии с растворенными в воде реагентами и газами и т. д.

Процесс флотации осуществляется в перемешиваемой суспензии (флотационной пульпе), в которую вводят пузырьки воздуха. Минеральные частицы, плохо смачиваемые водой (гидрофобные), соприкасаясь с пузырьками, прилипают к ним и всплывают на поверхность флотационной пульпы.

Для того чтобы сделать флотацию более эффективной, используют пену. Для ее образования через пульпу с примесью веществ, образующих пену (сосновое масло, деготь и др.), продувают воздух, в результате чего смесь вспенивается.

Благодаря применению флотации металлургия цветных металлов за последние 50 лет была совершенно преобразована. До применения флотационных методов выделение из руд металлургической пыли и мелочи считалось невозможным. Особенно широко применяются флотационные методы извлечения к рудам цветных металлов.

Механизм процесса флотации в частности сульфида меди, заключается в том, что на поверхности частичек сульфида сначала протекает процесс окисления его кислородом, растворенным в воде. В момент образования продукты окисления сульфида химически активны. При добавлении в раствор ксантогенатов¹ щелочных металлов, хорошо растворяющихся в воде, только что окисленные частички сульфида вступают с ним в химическое соединение, давая нерастворимые соли. Алкильный радикал ксантогената направлен от поверхности внутрь раствора, благодаря чему поверхность частицы становится лиофобной. Если же присутствующий в воде пенообразователь содержит углеводородный радикал, пена (ее поверхность) приобретает высокое сродство к алкильным радикалам, находящимся на поверхности руды. Поэтому частички руды, соприкасаясь с поднимающимися газовыми пузырь-

¹ Ксантогенаты — соли ксантогеновой кислоты, являющейся кислым эфиром дитиоугольной кислоты: $\text{RO}-\text{C}-\text{SH}$.



камни, будут ориентироваться на поверхности раздела воздух — вода к воздуху и увлекаться пеной на поверхность флотационной жидкости. В то время смачивающаяся пустая порода будет тонуть, несмотря на то что масса ее меньше.

Вещества, которые обладают такими свойствами, как ксантогенаты, называются **к о л л е к т о р а м и**.

Их вводят в флотационную систему в количествах от 0,025 до 0,15 *г/т* на тонну руды.

В промышленности применяются и другие коллекторы: тиокарбамид, гексилламин, дитиофосфаты и др.

Собранная пена, содержащая руду, обычно разрушается струей воды.

Описанные процессы имеют селективный (избирательный) характер, и ими можно управлять, изменяя условия и добавки. Это имеет большое практическое значение, так как можно не только отделить минералы от пустой породы, но и друг от друга, например сульфид меди от сульфида цинка и др.

При селективном разделении минералов требуется соблюдение определенных условий: pH, концентрация, природа соответствующего коллектора и др. Так, например, pH влияет на активность самой руды, на скорость процесса окисления.

Добавлением соответствующего коллектора в определенных количествах можно добиться заданного разделения руд.

Некоторые вещества, например различные электролиты, такие, как известь, снижают активность коллекторов. Другие же вещества, наоборот, увеличивают эффективность коллекторов, поэтому их называют **а к т и в а т о р а м и**. К таким веществам относится, например, сульфат меди.

Флотационные процессы широко применяются при обогащении прежде всего сернистых руд — цинка, свинца, меди, серебра, молибдена и других, а также при очистке графита.

Приложение I

Основные термодинамические свойства некоторых неорганических веществ
в стандартных условиях

ΔH_{298}° — энтальпия образования
 ΔG_{298}° — изобарно-изотермический потенциал образования
 S_{298}° — энтропия
 $C_{p,298}$ — изобарная теплоемкость
 ΔH и ΔG — даны в кдж/моль, а S и C_p — в дж/град · моль

Агрегатные состояния указаны буквами: г — газ; ж — жидкость; к — кристалл; в некоторых случаях указана и модификация

Вещество	Состояние	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°	S_{298}°	$C_{p,298}$
C	Алмаз	+1,897	+2,900	2,377	6,115
H ₂ O	ж	-285,830	-237,245	70,082	75,299
D ₂ O	ж	-294,600	-243,475	75,898	84,308
H ₂ O	г	-241,818	-228,605	188,724	33,577
D ₂ O	г	-249,203	-234,555	198,242	34,338
CO	г	-110,525	-137,152	197,564	29,116
CO ₂	г	-393,509	-394,363	213,635	37,112
NO	г	+90,249	+90,751	210,652	29,844
NO ₂	г	+33,179	+51,296	239,952	37,196
SO ₂	г	-296,855	-300,202	248,111	39,874
SO ₃	г	-395,806	-371,121	256,647	50,668
SiO ₂	л-Кварц	-910,940	-856,674	41,48	44,434
TiO ₂	Рутил	-943,492	-888,180	50,250	55,229
MgO	к	-617,977	-568,940	26,945	37,154
Al ₂ O ₃	Корунд	-1675,692	-1582,389	50,919	79,036
HCl	г	-92,307	-95,286	186,799	29,121
H ₂ SO ₄	ж	-813,788	-689,942	156,900	138,909
NH ₃	г	-46,108	-16,485	192,338	35,062
NaCl	к	-411,120	-384,049	72,132	50,501
KCl	к	-436,684	-408,777	82,550	51,296
NaBr	к	-361,414	-349,280	86,818	51,421
KBr	к	-392,166	-378,777	95,855	52,091
MgCl ₂	к	-641,616	-592,120	89,630	71,379
Mg(OH) ₂	к	-924,664	-833,871	63,178	77,027

Вещество	Состояние	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°	S_{298}°	$C_{p,298}$
Na_2CO_3	к	-1130,768	-1048,092	138,783	111,002
K_2CO_3	к	-1150,182	-1064,410	155,519	113,177
MgCO_3	к	-1112,944	-1029,348	65,689	75,605
MgSiO_3	к	-1548,540	-1461,597	67,739	81,797
MgTiO_3	к	-1371,092	-1482,684	74,476	91,713
Mg_2SiO_4	к	-2176,684	-2057,356	95,102	118,156
Mg_2TiO_4	к	-2163,128	-2046,394	115,144	128,700
MgAl_2O_4	к	-2306,221	-2181,370	161,251	116,190
MgSO_4	к	-1261,769	-1147,504	91,379	96,316

Приложение 2

Основные физические константы в системе СИ

Газовая постоянная R	$= 8,314 \cdot 10^3$ Дж/град · кмоль
Постоянная Фарадея F	$= 0,965 \cdot 10^8$ Кл/кг-экв
Элементарный заряд e	$= 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона m_e	$= 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг
Масса протона m_p	$= 1,672 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Планка h	$= 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · сек
Постоянная Больцмана k	$= 1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/град

Приложение 3

Единицы измерения. Обозначения, рекомендуемые ИЮПАК

Основные единицы

Наименование величины	Единица измерения в системе СИ	Употребляемая внесистемная единица
Длина Некоторые дольные единицы метра	метр (м) сантиметр (см) 10^{-2} миллиметр (мм) 10^{-3}	микрон (мк) $= 10^{-6}$ м $=$ ангстрем (Å) $= 10^{-10}$ м $= 0,1$ нм
Масса Некоторые дольные единицы килограмма	килограмм (кг) грамм (г) 10^{-3} миллиграмм (мг) 10^{-6} микрограмм (мкг) 10^{-9}	Моль, грамм-атом, грамм-эквивалент, гамма (γ) $\gamma = 10^{-9}$ кг $= 1$ мкг
Время	секунда (сек)	

Производные единицы

Наименование величин	Единицы измерения в системе СИ	Употребляемые внесистемные единицы
Площадь	квадратный метр (m^2)	1 барн = $10^{-28} m^2$
Дольные единицы	квадратный дециметр, квадратный сантиметр, квадратный миллиметр и др.	
Объем	кубический метр (m^3)	1 л = 1,000028 dm^3
Дольные единицы	кубический дециметр, кубический сантиметр	
Плотность	килограмм на кубический метр (kg/m^3)	тонна на кубический метр
Количество движения (импульс)	килограмм-метр в секунду ($kg \cdot m/s$)	
Момент количества движения	килограмм-метр в квадрате в секунду ($kg \cdot m^2/s$)	
Сила	ньютон (N)	1 дина = $10^{-5} N$
Давление	ньютон на квадратный метр (N/m^2)	1 атмосфера (физич.) = = 101 325 N/m^2 , дина/см ²
Количество теплоты химической реакции (фазового превращения)	джоуль (дж)	1 межд. калория = = 4,1868 дж
Внутренняя энергия	джоуль (дж)	
Энтальпия	джоуль (дж)	межд. калория или килокалория
Энергия Гиббса (изобарный потенциал)	джоуль (дж)	
Работа	джоуль (дж)	1 эрг = 10^{-7} дж; 1 электрон-вольт = = $1,602 \cdot 10^{-19}$ дж
Теплота сгорания топлива:		
» объемная	джоуль на кубический метр	
» мольная	джоуль на моль	калория на градус
Теплоемкость системы	джоуль на градус	
Электрический потенциал	вольт (В)	

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., «Высшая школа», 1969.
2. Балезин С. А. Практикум по физической и коллоидной химии. М., «Просвещение», 1972.
3. Балезин С. А., Бесков С. Д. Выдающиеся русские ученые химики. М., «Просвещение», 1972.
4. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. М., «Металлургия», 1968.
5. Карапетьянц М. Х. Введение в теорию химических процессов. М., «Высшая школа», 1970.
6. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М. — Л., Госхимиздат, 1953.
7. Зайцев О. С. Химическая термодинамика к курсу общей химии. Изд-во МГУ, 1973.
8. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., «Химия», 1970.
9. Кульман А. Г. Физическая и коллоидная химия. М., Пищепромиздат, 1957.
10. Путилова И. Н., Балезин С. А., Баранник В. П. Ингибиторы коррозии металлов. Госхимиздат, 1958.
11. Парфенов Г. С. Сборник примеров и задач по физической химии. М., Учпедгиз, 1960.
12. Путилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1961.
13. Сердобольский И. П. Химия почвы. М., АН СССР, 1953.
14. Воюцкий С. С. Коллоидная химия. М., «Химия», 1964.
15. Фичини Ж., Ламбозо-Бадер Н., Дисзе Ж. Основы физической химии. М., «Мир», 1972.

Оглавление

Предисловие	3
Введение	4

Часть первая

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Глава I

Агрегатные состояния веществ

§ 1. Газовые законы	11
§ 2. Уравнение состояния идеального газа	14
§ 3. Кинетическая теория газов	16
§ 4. Реальные газы	22
§ 5. Свойства газов при высоких температурах. Плазма	26
§ 6. Общая характеристика жидкого состояния	28
§ 7. Поверхностное натяжение	31
§ 8. Внутреннее трение (вязкость) жидкостей	31
§ 9. Давление насыщенного пара жидкости	34
§ 10. Характеристика свойств вещества в твердом состоянии	35

Глава II

Химическая термодинамика

§ 1. Предмет химической термодинамики	41
§ 2. Изменение внутренней энергии и энтальпии	44
§ 3. Максимальная работа расширения идеального газа	45
§ 4. Первый закон термодинамики	47
§ 5. Теплоемкость	48
§ 6. Закон Гесса постоянства сумм теплоты	53
§ 7. Зависимость тепловых эффектов от температуры	56
§ 8. Тепловой эффект при постоянном давлении и постоянном объеме	58
§ 9. Теплота образования	—
§ 10. Теплота растворения	60
§ 11. Теплота нейтрализации	61
§ 12. Теплота сгорания	62
§ 13. Второй закон термодинамики	64
§ 14. Энтропия	65
§ 15. Химический потенциал	69

§ 16. Условия, определяющие направленность химической реакции	71
§ 17. Предел протекания реакции	73
§ 18. Третий закон термодинамики	76

Глава III

Химическое равновесие

§ 1. Обратимые реакции	77
§ 2. Закон действующих масс	79
§ 3. Смещение химического равновесия	82
§ 4. Максимальная работа и химическое сродство	86
§ 5. Изменение константы равновесия и зависимости от температуры	90
§ 6. Правило фаз	92
§ 7. Термический анализ	97

Глава IV

Молекулярные растворы

§ 1. Общая характеристика растворов	98
§ 2. Свойства разбавленных растворов	101
§ 3. Понижение температуры замерзания растворов	102
§ 4. Повышение температуры кипения растворов	106
§ 5. Осмотическое давление	108
§ 6. Закон Вант-Гоффа для осмотического давления	111
§ 7. Бинарные растворы жидких летучих веществ	114
§ 8. Давление пара над жидкой смесью	115
§ 9. Перегонка смесей жидкостей	120
§ 10. Давление пара частично смешивающихся и несмешивающихся жидкостей	122
§ 11. Растворы газов в жидкостях	126

Глава V

Растворы электролитов

§ 1. Отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля в растворах электролитов	129
§ 2. Основы теории электролитической диссоциации	—
§ 3. Применение закона действующих масс к электролитам	133
§ 4. Теория сильных электролитов	136
§ 5. Сольватация ионов в растворах	140
§ 6. Электропроводность растворов. Удельная электропроводность	142
§ 7. Эквивалентная электропроводность	145
§ 8. Измерение электропроводности растворов электролитов	147
§ 9. Закон независимости движения ионов	149
§ 10. Практическое применение электропроводности	152

Глава VI

Ионные равновесия в водных растворах

§ 1. Кислотно-основные равновесия в растворах	155
§ 2. Ионное произведение воды. Понятие о pH и pK	157
§ 3. Активная и аналитическая (титруемая) кислотность	161
§ 4. Буферные смеси	162
§ 5. Колориметрический метод определения pH	165

Глава VII

Электродвижущие силы и равновесные электродные потенциалы

§ 1. Гальванический элемент и электролизер	168
§ 2. Основные этапы развития электрохимии	171
§ 3. Термодинамическое соотношение между напряжением (э.д.с.) гальванического элемента и химической энергией	172
§ 4. Равновесные электродные потенциалы	175
§ 5. Классификация электродов	185
§ 6. Электрохимические цепи	191
§ 7. Измерение э.д.с.	193
§ 8. Потенциометрия	195

Глава VIII

Неравновесные электродные процессы

§ 1. Кинетика электрохимических реакций	200
§ 2. Стадийность в электрохимических процессах	204
§ 3. Перенапряжение электрохимической реакции (перенапряжение реакции перехода)	205
§ 4. Перенапряжение диффузии	208
§ 5. Полярография	210
§ 6. Кинетика восстановления и перенапряжение водорода	212
§ 7. Электролиз	214
§ 8. Аккумуляторы	220
§ 9. Электрохимическая коррозия металлов и явление пассивности	223

Глава IX

Поверхностные явления

§ 1. Удельная поверхность и поверхностная энергия	231
§ 2. Поверхностные явления на границе газ — жидкость и жидкость — жидкость. Поверхностное натяжение	—
§ 3. Адсорбция на поверхности раствор — газ	234
§ 4. Растекание одной жидкости по поверхности другой	236
§ 5. Взаимодействие жидкости с поверхностью твердого тела	238
§ 6. Флотация минералов и руд	239
§ 7. Водостойкие ткани	240
§ 8. Адсорбция газов на твердых телах	241
§ 9. Физическая адсорбция и хемосорбция	244
§ 10. Изотерма адсорбции И. Лэнгмюра	245
§ 11. Полимолекулярная адсорбция и определение величины поверхности твердых веществ	246
§ 12. Адсорбция на твердых телах из растворов	247
§ 13. Хроматография	249
§ 14. Ионный обмен на адсорбентах	250

Глава X

Химическая кинетика и катализ

§ 1. Задачи химической кинетики и механизм химических реакций	252
§ 2. Скорость химической реакции. Гомогенные и гетерогенные реакции	253
§ 3. Экспериментальные методы исследования скоростей химических реакций	254
§ 4. Простые и сложные вещества. Элементарные стадии	256
§ 5. Кинетика необратимых гомогенных простых реакций	257
§ 6. Кинетика сложных реакций. Кинетический порядок	261

§ 7. Сводка кинетических зависимостей для реакций различных порядков	263
§ 8. Определение кинетических порядков и вычисление констант скоростей	265
§ 9. Кинетика обратимых реакций	266
§ 10. Зависимость скорости химической реакции от температуры.	267
§ 11. Теория молекулярных столкновений и ее применение к би-молекулярным реакциям	269
§ 12. Теория переходного состояния или активного комплекса.	273
§ 13. Кинетика сложных реакций	276
§ 14. Цепные реакции	281
§ 15. Свободные радикалы	282
§ 16. Разветвленные цепные реакции	284
§ 17. Катализ	286

Часть вторая

Коллоидная химия

Глава XI

Коллоидные системы и методы их получения

§ 1. Общая характеристика коллоидных систем и методы их получения	302
§ 2. Теория образования коллоидных систем	307
§ 3. Дисперсные системы в природе и технике	308
§ 4. Методы получения коллоидных систем	—
§ 5. Дисперсный метод	309
§ 6. Строение золь	311
§ 7. Получение золь методом лептизации	313
§ 8. Метод конденсации	314
§ 9. Методы очистки коллоидных растворов	318

Глава XII

Оптические, кинетические и электрические свойства коллоидных систем

I. Оптические свойства коллоидных систем	
§ 1. Светорассеяние в дисперсных системах	320
§ 2. Ультрамикроскопия	322
§ 3. Нефелометрия	323
II. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем	324
§ 1. Броуновское движение	—
§ 2. Диффузия в золях	325
§ 3. Осмотическое давление золь	326
§ 4. Седиментация	327
III. Электрические свойства коллоидных систем	
§ 1. Электрокинетические явления	331
§ 2. Дзета-потенциал	333
§ 3. Изoeлектрическое состояние	335

Глава XIII

Коагуляция коллоидов

§ 1. Понятие о кинетической и агрегатной устойчивости	337
§ 2. Коагуляция и седиментация	338
§ 3. Коагуляция коллоидных растворов электролитами	339
§ 4. Коагуляция смесью электролитов	342

§ 5	Взаимная коагуляция коллоидных растворов	343
§ 6	Привыкание	344
§ 7	Перезарядка зольей	345
§ 8	Кинетика коагуляции	346
§ 9	Пептизация	350
§ 10	Коллоиды почв	351

Г л а в а XIV

Растворы высокомолекулярных соединений

§ 1	Общие свойства высокомолекулярных соединений	355
§ 2	Строение молекул белковых веществ	356
§ 3	Устойчивость растворов ВС	359
§ 4	Высаливание	—
§ 5	Денатурация	360
§ 6	Защита зольей ВС	361

Г л а в а XV

Студни или гели

§ 1	Классификация студней	363
§ 2	Методы получения студней	365
§ 3	Набухание	368
§ 4	Оводнение и высыхание гелей. Гистерезис	372
§ 5	Синерезис (отмокание)	373
§ 6	Диффузия и электропроводность в студнях	374
§ 7	Химические реакции в студнях	375

Г л а в а XVI

Эмульсии и пены

§ 1	Общие свойства эмульсий	378
§ 2	Получение эмульсий и обращение фаз	381
§ 3	Разрушение эмульсий	382
§ 4	Моющие действия поверхностно-активных веществ	383
§ 5	Пены	384
§ 6	Причины устойчивости пены	386
§ 7	Практическое значение эмульсий и пен	387

*Борис Васильевич Ерофеев
Николай Иванович Подобиев
Степан Афанасьевич Балезин*

**ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

**Редактор Т. В. Вертоградова
Художественный редактор Н. М. Прокофьев
Технический редактор М. И. Смирнова
Корректоры Т. Н. Смирнова и Н. И. Новикова**