

СРЕДНЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

О. С. Гамеева



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

О. С. ГАМЕЕВА

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Издание пятое, стереотипное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2020

УДК 544
ББК 24.1я723

Г 18 Гамеева О. С. Физическая и коллоидная химия : учебное пособие / О. С. Гамеева. — 5-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 328 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-4869-2

В пособии в доступной форме излагаются классические основы физической и коллоидной химии, достижения и перспективы развития этих наук. Теоретический материал курса тесно увязывается с практикой работы различных производственных объектов и химических лабораторий. После каждой главы приводятся вопросы для повторения. Все величины и константы приведены в Международной системе единиц (СИ).

Пособие предназначено для студентов ссузов, обучающихся по специальностям СПО, входящим в УГСН «Химические технологии».

УДК 544
ББК 24.1я723

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

по России и зарубежью

«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»

раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области

«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае

«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5: <http://globalf5.com/>

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2020
© О. С. Гамеева, наследники, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ВВЕДЕНИЕ

1. Предмет физической химии. Научное и прикладное значение физической химии



В жизни нас окружает и постоянно воздействует на наши органы чувств бесконечное множество предметов, тел, веществ и явлений. Все то, что мы видим, ощущаем, существующие вне нашего сознания многообразные объекты живой и неживой природы, весь необъятный внешний мир охватываются общим философским понятием — *материя*. В работе «Материализм и эмпириокритицизм» В. И. Ленин дал следующее определение материи: «...*материя есть то, что, действуя на наши органы чувств, производит ощущение; материя есть объективная реальность, данная нам в ощущении,...*»*

Материя непрерывно претерпевает изменение, ей свойственно *движение*. *Движение материи* — это все происходящие в мире изменения и процессы: перемещение частиц и тел в пространстве, распространение волн, электромагнитные и тепловые явления, химические и ядерные процессы, органическая жизнь, мышление, развитие человеческого общества.

Движение — это изменение вообще. Движение неотделимо от материи и является ее внутренним свойством. В природе существуют механическая, физическая, химическая, биологическая и общественная формы движения. Отличаясь друг от друга, эти формы взаимосвязаны между собой. Так, например, с повышением температуры усиливается тепловое движение молекул, чаще становятся столкновения их, и при определенных условиях происходит разрыв связей в молекулах и протекание химических реакций.

Различные науки исследуют конкретные формы движения материи. Например, объектом исследования неорганической и органической химии являются химические процессы, связанные с перегруппировкой атомов в молекулах реагирующих веществ, т. е. *химическая форма движения материи*. Современная физика изучает *физическую форму*

* Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 149.

движения (тепловые, электромагнитные, атомные, ядерные, гравитационные и другие явления).

Предметом изучения всех естественных наук служат различные явления природы. Правильное познание закономерностей объективного мира и раскрытие путей использования этих закономерностей в практической деятельности человека составляют главную задачу этих наук.

Взаимообусловленность различных форм движения материи и возможность перехода их друг в друга приводят к тесной связи между отдельными науками. Так, современная биология опирается на физику и химию. Химия широко использует достижения современной физики, и в свою очередь успехи в области химии способствуют развитию физики (открытие периодического закона химических элементов Д. И. Менделеева, изучение цепных реакций и др.). Смежной наукой между физикой и химией является физическая химия.

Физическая химия изучает строение молекул химических соединений, их химические свойства и процессы химического превращения в неразрывной связи и взаимной обусловленности с физическими свойствами веществ, физическими условиями протекания химических превращений, физическими явлениями, происходящими при этих превращениях. Установлено, что при химических реакциях всегда происходит выделение или поглощение теплоты; при работе гальванических элементов следствием протекающих в них химических процессов является электрический ток. Изучением химических превращений занимаются неорганическая или органическая химия. Процессы выделения и поглощения материальными телами теплоты, возникновения электрического тока являются предметом исследования физики. Исследование же связи, взаимной обусловленности химических и физических свойств веществ, явлений и процессов составляет специфический предмет физической химии.

Итак, *физическую химию можно определить как науку, изучающую связи и взаимные переходы между химической формой движения материи и формами движения, являющимися предметом исследования физики* (теплота, электричество, излучение и т. д.).

Характерной чертой современной физической химии являются гармоническое сочетание химических и физических методов исследования, широкое использование ею данных математики и квантовой механики.

Физическая химия является теоретическим фундаментом всех химических и многих смежных с химией наук. Не случайно, что раньше физическая химия называлась теоретической химией. Выводами и методами этой науки пользуются ученые, работающие в различных областях химии, медицины, биологии, геологии, металлургии и других наук. Следовательно, физическая химия имеет *общенаучное* значение.

Особенно велико *прикладное* значение данной науки. Тщательное изучение физико-химических закономерностей, лежащих в основе тех или иных производственных процессов, сначала в лабораторных условиях, а затем на полужаводских установках позволяет разрабатывать научные основы будущих производств, находить оптимальные условия

ведения процессов, сознательно управлять этими процессами в производственных условиях.

Развитие техники и интенсификация производственных процессов требует внедрения в практику ускоренных и точных методов контроля. В настоящее время в заводских и научно-исследовательских лабораториях наряду с химическими методами все чаще начинают использоваться в работе различные физико-химические методы анализа (полярографический, колориметрический, потенциометрический, хроматографический и др.). Теоретической основой этих методов является физическая химия. Коллоидная химия, возникнув как один из разделов физической химии, в настоящее время выделена в самостоятельную науку.

Основные разделы, характеризующие направление физической химии и определяющие ее предмет:

1. Строение вещества и учение о важнейших свойствах веществ, находящихся в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях.

2. Химическая термодинамика (изучает связь между химической и другими видами энергии).

3. Химическая кинетика (рассматривает скорость и механизм химических реакций, а также явления катализа).

4. Учение о химическом равновесии реакций и факторах, влияющих на смещение равновесия.

5. Растворы (в данном разделе рассматриваются природа растворов и их важнейшие свойства).

6. Электрохимия (изучает некоторые свойства растворов электролитов, электролиз, электропроводность растворов, работу гальванических элементов, сущность электрохимической коррозии).

2. М. В. Ломоносов—основоположник физической химии. Развитие физической химии в работах русских и зарубежных ученых

Основоположником физической химии как науки является М. В. Ломоносов. Он в 1752—1754 гг. первым из ученых прочитал студентам курс физической химии. Чтение курса сопровождалось демонстрацией опытов и проведением лабораторных работ. Ломоносов первый предложил термин «физическая химия» и дал этой научной дисциплине следующее определение: «Физическая химия есть наука, объясняющая на основе положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях»*. Таким образом, Ломоносов рассматривал физическую химию как науку, призванную дать физическое объяснение сущности химических процессов.

В 1752—1753 гг. Ломоносовым был написан первый в мире учебник по физической химии «Введение в истинную физическую химию». В своих трудах ученый неоднократно указывал на необходимость для

* Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. т. 2, 1952, с. 483.

химиков знания физики и широкого использования математики. Он писал: «Химик без знания физики подобен человеку, который всего должен искать ощупом. И сии две науки так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут». Открытие Ломоносовым закона сохранения материи и энергии, разработанное им учение о существовании абсолютного нуля и невозможности его практического достижения, кинетическая теория газов, ряд работ по исследованию растворов явились основой зарождающейся физической химии, способствовали оформлению ее в самостоятельную науку. Период выделения в отдельную науку длился более 100 лет. Курс физической химии за это время никем из ученых не читался.

Лишь в 1864 г. при Харьковском университете Н. Н. Бекетовым было организовано физико-химическое отделение, на котором в 1865 г. ученый начал читать курс физической химии. Бекетов вновь обосновал положение о том, что *физическая химия — самостоятельная наука, основной задачей которой является изучение связи химических и физических свойств веществ*, химических и физических явлений и процессов.

Спустя 22 года после Бекетова курс физической химии начали читать за границей (В. Оствальд, Лейпцигский университет, 1887 г.). В этом же году в Лейпциге начал издаваться первый научный журнал физической химии. Лейпциг становится крупным центром бурно развивающейся физической химии. Публикуются выдающиеся работы по теории разбавленных растворов (Я. Г. Вант-Гофф), формулируются основные положения теории электролитической диссоциации (С. Аррениус), в теории гальванических элементов разрабатываются представления об электродных потенциалах (В. Нернст).

В этот период завершается становление физической химии как самостоятельной научной и учебной дисциплины, она получает общее признание. Однако родиной физической химии следует считать Россию, а основоположником ее — великого русского ученого Ломоносова.

Немалый вклад в развитие физической химии внесли русские и зарубежные ученые. В кратком очерке невозможно охарактеризовать все многочисленные работы ученых в области физической химии. Перечислим лишь главнейшие из них.

В конце XVIII — в первой половине XIX в. В. В. Петровым, Г. Деви, Т. Гротгусом, М. Фарадеем были проведены выдающиеся работы в области изучения электролиза и явлений в гальванических элементах. Русский академик Б. С. Якоби в 1836 г. осуществил практическое применение электролиза, разработал метод гальванопластики. Работы по дальнейшему изучению электродных процессов были продолжены немецким физико-химиком В. Нернстом и позже — советским ученым А. Н. Фрумкиным. Вместе со своими учениками Фрумкин занимался изучением электрокапиллярных и электрокинетических явлений. Его работы способствовали развитию теоретической и прикладной электрохимии. Выявлению причин электрохимической коррозии, ее механизма и разработке способов защиты металлов от разрушения посвящены работы советских ученых В. А. Кистяковского, Г. В. Акимова, Н. Д. Томашова, Н. А. Изгарышева.

Количественное изучение тепловых эффектов, связанных с химическими превращениями, которое начато во Франции А. Лавуазье и П. Лапласом, завершается в 1840 г. открытием основного закона термохимии русским ученым Г. И. Гессом (закон Гесса), значительными работами в области термохимии зарубежных ученых Г. Кирхгофа, М. Бертло, Ю. Томсена и русских ученых И. А. Каблукова, В. Ф. Лугинина и Н. Н. Бекетова.

Исключительно большая роль в развитии химии вообще и физической химии в частности принадлежит Д. И. Менделееву. Его исследования относятся почти ко всем разделам физической химии. Менделеев открыл величайший закон природы, связывающий физические и химические свойства элементов, — периодический закон, являющийся фундаментальным законом химии. Им предложено уравнение состояния идеального газа, развито учение о критической температуре, сформулирована сольватная теория раствора, разрабатывалась теория гетерогенного катализа.

Под влиянием идей Д. И. Менделеева и Н. Н. Бекетова Д. П. Коновалов выполнил классическую работу по исследованию упругости паров над растворами. Открытые им законы лежат в основе разделения жидких смесей методом перегонки.

Основоположник нового направления в химии — *физико-химическая анализа* — русский ученый Н. С. Курнаков. Он возглавил научную школу по исследованию металлических сплавов, расплавов и растворов солей методом изучения фазовых равновесий и построения фазовых диаграмм. Его работы сыграли важную роль в освоении и разработке природных богатств страны, в изготовлении ряда сплавов с ценными механическими свойствами.

Важными в теоретическом и практическом отношении явились работы ряда русских и зарубежных ученых в области химической термодинамики и учения о равновесии химических реакций (Дж. Гиббс, К. Гульдберг, П. Вааге, Н. Н. Бекетов), по химической кинетике и катализу (Н. А. Меншуткин, Я. Г. Вант-Гофф, С. Аррениус, Н. А. Шиллов, А. Н. Бах, А. А. Баландин и др.).

Теория интересных для практики цепных реакций разработана в трудах Н. Н. Семенова, С. Хиншельвуда и др. Начало адсорбционному анализу⁹ — хроматографии — было положено русским ученым М. С. Цветом (1905).

Значительные исследования в области электрохимии, гетерогенного катализа и по изучению газовой адсорбции древесным углем выполнил Н. Д. Зелинский.

3. Перспективы дальнейшего развития физической химии

В настоящее время в нашей стране созданы исключительно благоприятные условия для развития физической химии. В Советском Союзе имеется широкая сеть научно-исследовательских институтов. Наиболее крупными из них являются Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова (основан в 1922 г. в Москве по ука-

занию В. И. Ленина), Институт физической химии АН СССР, Институт химической физики АН СССР, Институт физической химии АН УССР (г. Киев). Во многих институтах страны успешно готовят кадры физико-химиков; созданные при институтах кафедры физической химии являются центрами научной работы. Ежегодно издается большое количество научных журналов и брошюр, освещающих достижения в области физической химии.

В Программе Коммунистической партии Советского Союза говорится, что главная экономическая задача партии и советского народа состоит в том, чтобы в течение двух десятилетий создать **материально-техническую базу коммунизма**. В результате СССР будет располагать невиданными по своему могуществу производительными силами и займет первое место в мире по производству продукции на душу населения. В связи с этим Коммунистической партией Советского Союза поставлена задача о всемерном развитии химической промышленности, полном использовании во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии, в огромной степени расширяющей возможности роста народного богатства, выпуска новых, более совершенных и дешевых средств производства и предметов народного потребления.

Нет сомнения, что советские ученые-химики успешно справятся со всеми поставленными перед ними задачами и своим трудом будут содействовать достижению великой цели — построению коммунизма.

В соответствии с решениями XXV съезда КПСС химическая промышленность в десятой пятилетке будет развиваться опережающими темпами. В 1980 г. производство минеральных удобрений достигнет 143 млн. т. Более чем в 2 раза увеличится выпуск наиболее прогрессивных видов полимерных материалов, производство стали достигнет 160—170 млн. т, целлюлозы — 9230 тыс. т.

Намеченная XXV съездом КПСС грандиозная программа развития химической промышленности успешно претворяется в жизнь советскими людьми при активной помощи ученых-химиков. Вместе с этим развивается и обогащается химическая наука. Так, широкое применение в народном хозяйстве искусственных и синтетических материалов потребовало создания и развития нового раздела науки — *физической химии высокомолекулярных соединений*.

Изучение космического пространства вызвало появление еще одного нового раздела физической химии — *космохимии*. Эта наука ставит своей целью проследить химическими методами историю метеоритов как свидетелей космических явлений на протяжении миллиардов лет. Установлено, что метеориты, падающие на Землю, содержат не первичное, а сильно измененное вещество. Изменение вещества связано с ядерными процессами, вызванными космическим излучением.

Космохимия во многом перекликается с *радиационной химией* — разделом физической химии, занимающимся изучением воздействия ионизирующих излучений на вещества и процессы. Радиационная химия открывает большие возможности в области химической технологии. Под воздействием ионизирующих излучений легче разрываются связи

между атомами в молекулах, многие процессы (например, процессы полимеризации) идут быстро, не требуют высоких температур, давлений, катализаторов, громоздкой аппаратуры.

Плазмохимия — одно из наиболее прогрессивных и многообещающих направлений в физико-химической науке и промышленности. В низкотемпературной плазме (с температурой порядка нескольких десятков тысяч градусов), состоящей из ионов, электронов и возбужденных молекул, гораздо легче, чем в обычных условиях, развиваются различные химические процессы. В настоящее время осуществлен ряд плазмохимических реакций (например, получение ацетилена плазмохимическим разложением метана, реакция получения оксида азота (II) в плазменной струе из азота и кислорода и многие другие).

Вместе с зарубежными учеными советские физико-химики участвуют в решении ряда важнейших проблем современности: в изучении свойств белковых молекул, осуществлении управляемых термоядерных реакций, освоении космоса и недр Земли.

Раздел I

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Глава I

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА



4. Агрегатные состояния вещества.

Понятие о термоядерных реакциях и плазмохимии

Почти все известные вещества в зависимости от условий могут находиться в газообразном, жидком или твердом состоянии. Это *агрегатные состояния вещества*. Агрегатное состояние не влияет на химические свойства и состав одного и того же вещества, однако физические свойства его неодинаковы. Например, вода — лед, жидкая вода и вода — пар обладают одинаковыми составом и химическими свойствами, но физические свойства их различны (плотность и др.). Различия в физических свойствах обусловлены тем, что частицы в газообразных, жидких и твердых веществах расположены на неодинаковых расстояниях друг от друга, благодаря чему силы притяжения, действующие между ними, проявляются в неодинаковой степени. В газах молекулы находятся на сравнительно больших расстояниях друг от друга, силы притяжения между ними невелики. Газы обладают малой плотностью, не имеют ни собственной формы, ни собственного объема и занимают любой представленный им объем. При повышении давления газы легко изменяют свой объем.

В жидкостях молекулы более сближены, силы межмолекулярного притяжения при этом сильно возрастают. Плотность жидкостей во много раз превышает плотность газов. Жидкости обладают собственным объемом, так как возросшие силы притяжения не позволяют молекулам удаляться друг от друга на большие расстояния. Однако молекулы в жидкостях еще не закреплены в определенных точках пространства и находятся, как и в газах, в хаотическо-поступательном движении. Поэтому жидкость не имеет собственной формы и приобретает форму

того сосуда, в который она налита. При повышении давления жидкости незначительно изменяют свой объем. Этому препятствуют возникающие при сближении молекул силы электростатического отталкивания.

В твердых телах частицы уже настолько сближены, что их возросшие силы притяжения уравниваются силами отталкивания. В результате этого частицы геометрически правильно располагаются в определенных точках пространства, образуя пространственную кристаллическую решетку. Частицы твердого тела утрачивают способность поступательного движения и испытывают только колебательные движения, находясь в узлах кристаллической решетки. Твердые тела обладают как собственным объемом, так и собственной формой.

Опыт показывает, что, постепенно изменяя внешние условия (температуру и давление), можно осуществить переход от одного агрегатного состояния к другому. На агрегатных состояниях вещества можно наглядно проследить проявление одного из важнейших законов природы — *закона перехода количества в качество*.

С изменением температуры и давления постепенно изменяются состояния между частицами в веществе (количественная сторона) и на определенном этапе скачком появляется новое качество, т. е. новое агрегатное состояние. «Агрегатные состояния — узловые точки, где количественное изменение переходит в качественное»*.

Сравнительно недавно ученые стали тщательно изучать четвертое состояние вещества — плазменное, или плазму. *Плазма* — любой объект, в котором хаотически движутся электрически заряженные частицы — электроны и положительные ядра атомов или ионы. Плазменное состояние возникает при действии на вещество в газообразном состоянии каких-либо ионизирующих факторов (высокой температуры, электрического заряда, электромагнитных излучений высоких энергий).

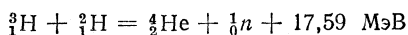
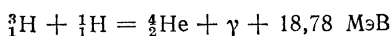
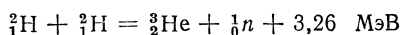
Различают два вида плазмы: *изотермическую* и *газоразрядную*. Изотермическая плазма образуется под влиянием высоких температур (происходит термическая диссоциация атомов веществ). Изотермическая плазма устойчива, может существовать неограниченно долго. Она играет существенную роль в космических процессах. Из такого вида плазмы, например, состоят все звезды. Плазмой является шаровая молния. Особую разновидность плазмы представляет ионосфера Земли. Ионизация происходит здесь в основном под действием ультрафиолетового излучения Солнца. Таким образом, в масштабах космического пространства господствующим является плазменное состояние вещества, все три другие агрегатные состояния являются исключением.

Газоразрядная плазма образуется при электрических разрядах, например, в газосветных трубках. Она устойчива только при наличии электрического поля. При прекращении действия внешнего поля газоразрядная плазма быстро исчезает (в течение 10^{-5} — 10^{-4} с) вследствие образования нейтральных атомов из ионов и электронов. В плазме может быть достигнута температура порядка нескольких десятков

* Энгельс Ф. Диалектика природы. М., «Политическая литература», 1965, с. 250.

тысяч и даже миллионов градусов, однако по причине высокого разрежения вещества концентрация энергии невелика и нагревание стенок сосуда частицами плазмы незначительно. Так, например, стенки газосветных трубок лишь слегка теплые. Замечательным свойством плазмы является ее высокая электропроводность. Через плазму можно пропускать электрический ток в сотни тысяч и более ампер. Электропроводность плазмы растет с повышением температуры. Плазма взаимодействует с электрическими и магнитными полями. Действием магнитного поля плазму можно оттеснить от стенок сосуда, вследствие чего требования к жаропрочности материала сосуда резко снижаются.

В настоящее время в связи с попытками осуществить управляемые термоядерные реакции физики усиленно занимаются изучением свойств высокотемпературной («горячей») плазмы с температурой в несколько десятков и сотен миллионов градусов. Было установлено, что при пропускании электрического тока большой величины через плазму из изотопов водорода наблюдается кратковременное сжатие плазмы в тонкий шнур вследствие возникновения при этом магнитного поля. Температура в плазменном шнуре достигает 1 млн. градусов, а давление — десятков миллиардов атмосфер. Такие условия благоприятны для осуществления следующих термоядерных реакций синтеза гелия из изотопов водорода:



Проблема осуществления управляемых термоядерных реакций пока не решена, так как учеными не найден способ более длительного сохранения тонкого плазменного шнура. Будучи неустойчивой, плазма, несмотря на воздействие магнитного поля, «растекается» в пространстве, и термоядерные реакции, начавшись, быстро прекращаются. Осуществление управляемых термоядерных реакций (при взрыве водородной бомбы протекают неуправляемые термоядерные реакции) является одной из важнейших проблем современности. Успешное решение ее обеспечит человечество практически неисчерпаемым источником энергии.

Более успешным и перспективным оказалось изучение свойств низкотемпературной («холодной») плазмы с температурами порядка свыше 10 тыс. градусов. Низкотемпературную плазму сравнительно нетрудно получать, сохранять и, что самое главное, технически использовать. Газоразрядную низкотемпературную плазму получают в специальном устройстве — плазмотроне, где она образуется в виде столба разряда между электродами. Один из электродов сделан из тугоплавкого металла (W, Mo) или сплава, другой — из меди. Его охлаждают водой. Основание столба разряда «бежит» по электроду с большой скоростью, в результате чего электрод не плавится. Плазма от стенок плазмотрона оттесняется магнитным полем. Плазму можно «поймать» в магнитную ловушку особой формы. В таких ловушках и развиваются различного

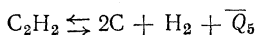
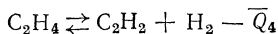
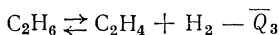
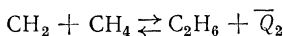
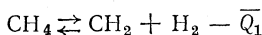
рода химические процессы, которые протекают гораздо легче, чем в обычных условиях, поскольку в плазме содержатся активные в химическом отношении частицы: атомы, ионы, возбужденные («горячие») осколки молекул.

Осуществлением различных химических превращений в плазме занимается *плазмохимия*. Время пребывания реагирующих веществ в плазме (во избежание нежелательных побочных реакций) очень мало (порядка 10^{-4} — 10^{-3} с). Отсюда скорости плазменных струй газов должны быть достаточно высокими. Таким образом, сложные процессы распада, перестройки и синтеза различных химических соединений в плазме проходят в ничтожные доли секунды.

Полученное при температурах в несколько тысяч градусов вещество сохраняют («замораживают») быстрым охлаждением смеси («закалка»). В плазмотроне имеется возможность проведения такой эндотермической реакции, как, например, получение оксида азота из газов атмосферы по реакции $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO - \bar{Q}$. Решение этой задачи позволит отказаться от сложного многостадийного и дорогого способа получения азотной кислоты из аммиака, значительно удешевит производство азотных удобрений.

Наиболее экономически выгодным по сравнению с современным способом окислительного пиролиза является метод получения ацетилена из метана в плазменной струе водорода. Разложение метана плазмохимическим методом протекает полнее, содержание ацетилена в газе оказывается более высоким. Вредные для процесса газы CO и CO₂ при этом не образуются.

Процесс протекает при 3000 — 4000 К в несколько стадий:



Для получения ацетилена необходимо остановиться («заморозить» равновесие) на четвертой стадии и предотвратить протекание последней реакции. В плазме всеми этими процессами можно легко управлять.

Большое значение имеют плазменные процессы в металлургии. Например, плазму применяют для разложения руд, плавки тугоплавких металлов (плазменная плавка эффективнее, чем электронно-вакуумная), резки и сварки металлов, получения тугоплавких материалов (нитридов, карбидов металлов) и во многих других случаях. Освоение плазмохимических реакций существенно изменит и упростит химическую технологию получения ряда важных для народного хозяйства веществ. Плазмохимическая промышленность — дело совсем уже недалекого будущего.

А. ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

5. Понятие об идеальном и реальном газе.

Уравнение состояния идеального газа.

Газовая постоянная

Газы распространены в природе и находят широкое применение в технике. Их используют в качестве топлива, теплоносителей, сырья для химической промышленности, рабочего тела для выполнения механической работы (газовые турбины); газы являются физической средой для осуществления газового разряда в трубках, их используют при сварке и резке металлов, при газовой химико-термической обработке металлических поверхностей, в некоторых биохимических процессах и т. д.

В технике находят применение свыше 30 различных газов. Особенно часто употребляют природный газ, являющийся почти чистым метаном, а также воздух, представляющий смесь газов (в основном азота и кислорода). В последние годы с целью интенсификации многих окислительных процессов в металлургической и химической промышленности с успехом применяют газообразный кислород.

В физике, в физической химии и термодинамике часто употребляют термины «идеальный» и «реальный» газы. *Идеальным* называется газ, находящийся в таких условиях, при которых можно пренебречь силами взаимодействия между молекулами и собственным объемом молекул, который чрезвычайно мал по сравнению с общим объемом газа.

В газах, реально существующих в природе (в *реальных газах*), сравнительно небольшие по величине силы межмолекулярного притяжения (силы сцепления) и отталкивания проявляются в большей или меньшей степени в зависимости от температуры и давления. Молекулы реальных газов обладают (хотя и очень малым) собственным объемом, который наряду с проявляющимися межмолекулярными силами сцепления и отталкивания необходимо учитывать при различного рода расчетах.

С повышением температуры газы расширяются, расстояния между молекулами увеличиваются, а молекулярные силы взаимодействия ослабевают. В условиях высоких температур и низких давлений можно не принимать во внимание ничтожно малые величины сил притяжения и отталкивания и не учитывать весьма малый (по сравнению с общим объемом газа) собственный объем молекул. Подобное состояние реального газа приближается к идеальному газу. Таким образом, идеальный газ является предельным состоянием любого вещества (твердого, жидкого и газообразного) при достаточно высокой температуре и низком давлении.

Физическое состояние газа определяется тремя параметрами: давлением p , объемом v и температурой T . Эти величины связаны уравнением, получившим название *уравнения состояния идеального газа*. Частная форма этого уравнения была дана французским ученым Б. Клапейроном (1834):

$$pv = rT,$$

где p — давление; v — объем 1 кг газа; T — температура по абсолютной шкале; r — индивидуальная для каждого газа постоянная (постоянная Клапейрона).

Более удобную форму уравнения состояния идеального газа предложил Д. И. Менделеев (1874):

$$pv = nRT, \quad (1)$$

где v — объем n молей газа при давлении p и абсолютной температуре T ; R — молярная газовая постоянная (постоянная Менделеева), относится к одному киломолю (молю) газа и одинакова у всех газов.

Абсолютной называется температура, выраженная в градусах термодинамической температурной шкалы. Нуль этой шкалы находится на $273,15^\circ$ ниже нуля Международной практической шкалы и называется *абсолютным нулем*. Температуры по обоим шкалам могут быть выражены соответственно в градусах Кельвина (T , К) и в градусах Цельсия (t , $^\circ\text{C}$). В расчетах пользуются простым соотношением:

$$T = t + 273,15. \quad (2)$$

Теоретически доказано, что достичь точки абсолютного нуля невозможно (см. § 8). Следовательно, термодинамическая температурная шкала не имеет отрицательных значений температуры. Если в уравнении (1) принять $n = 1$, то

$$pV = RT, \quad (3)$$

где V — объем 1 кмоль газа.

Из уравнения (3)

$$\frac{pV}{T} = R. \quad (4)$$

Применим уравнение (4) для 1 кмоль газа, находящегося при нормальных условиях ($t_0 = 0^\circ\text{C}$, $p_0 = 101325 \text{ Н/м}^2$, $V_0 = 22,414 \text{ м}^3$), и найдем числовое значение константы R в системе единиц СИ:

$$R = \frac{101\,325 \text{ Н/м}^2 \cdot 22,414 \text{ м}^3/\text{кмоль}}{273,15} = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}), \text{ или}$$

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

Молярная газовая постоянная R имеет размерность энергии (работы), отнесенной к киломолю идеального газа при нагревании его на 1° . Физический смысл константы R будет раскрыт позже (см. § 23).

Постоянная Менделеева R входит во многие соотношения современной физики, химии, термодинамики и других научных дисциплин. Применив уравнение состояния идеального газа (1) для одного и того же количества киломолей газа при нормальных условиях p_0 , v_0 , T_0 ,

* В настоящее время за единицу давления принимают паскаль (Па): $1 \text{ Н/м}^2 = 1 \text{ Па (паскаль)}$.

а затем при заданных условиях p, v, T , получим формулу (5) для приведения объема данной массы газа к нормальным условиям:

или

$$p_0 v_0 = nRT_0, \quad pv = nRT$$

$$\frac{p_0 v_0}{T_0} = \frac{pv}{T}. \quad (5)$$

Аналогично можно вывести соотношение (6) для перехода от одних заданных условий ($p_1 v_1 T_1$) к другим условиям ($p_2 v_2 T_2$):

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}. \quad (6)$$

Формулы (5) и (6) часто используются в технологических расчетах для характеристики состояния газов при изменении условий.

Число киломолей газа можно вычислить, зная массу его m (кг) и килограмм-молекулярную массу:

$$n = m/M.$$

Заменяв n в уравнении (1), получим развернутую формулу уравнения состояния идеального газа:

$$pv = \frac{m}{M} RT. \quad (7)$$

Уравнение состояния идеального газа широко применяется для вычисления параметров состояния газов (p, v или T), а также при опытном определении молекулярных масс газообразных (парообразных) веществ на основе измерения m, p, v и T газа (или пара):

$$M = \frac{mRT}{pv}. \quad (8)$$

6. Молекулярно-кинетическая теория идеальных газов.

Распределение молекул по скоростям

Законы идеальных газов чрезвычайно просты. Первоначально они были установлены опытным путем. Теоретическое истолкование и обоснование этих законов было дано позже на основе *молекулярно-кинетической теории*.

Основные положения молекулярно-кинетической теории были сформулированы в середине XVIII в. русскими учеными Д. Бернулли и М. В. Ломоносовым. Отдельные вопросы теории уточнялись и развивались в течение последующих ста лет в работах Дальтона, Клапейрона, Максвелла, Больцмана, Клаузиуса и других ученых. В настоящее время молекулярно-кинетические представления широко используются всеми естественными науками. В основе молекулярно-кинетической теории газов лежат следующие допущения:

1) молекулы газа представляют собой маленькие упругие шарики, постоянно находящиеся в состоянии хаотического поступательного движения (тепловое движение);

2) объем самих молекул чрезвычайно мал по сравнению с общим объемом газа, поэтому молекулы рассматривают как материальные точки, обладающие массой m ;

3) от столкновения до столкновения молекулы газа друг на друга не действуют и движутся прямолинейно (имеется в виду идеальный газ);

4) при данной температуре все молекулы движутся с некоторой постоянной (средней) скоростью. При повышении температуры средняя скорость движения молекул возрастает;

5) столкновения молекул друг с другом подчиняются закону соударения упругих шаров, а именно после столкновения (при постоянной температуре) изменяется направление движения молекул, а величина их скорости остается прежней. Следовательно, при упругих столкновениях молекул обмен энергией между ними не происходит. В действительности движение и столкновение молекул газа друг с другом и со стенками сосуда протекают гораздо сложнее. Вследствие того что столкновения частиц не вполне упруги, отдельная молекула в разные моменты времени имеет самые разнообразные скорости как по направлению, так и по величине. По этой причине невозможно описать движение отдельной молекулы. Однако при огромном количестве молекул в данном объеме газа и беспорядочности их движения становится возможным применение законов теории вероятности.

Оказывается, что в случае множества хаотически движущихся частиц (атомов или молекул) число их, обладающих скоростью, лежащей в заданном интервале, остается постоянным. Теоретический подсчет, произведенный Максвеллом в 1860 г., показал, что при данной температуре молекулы газа по скоростям их движения распределяются определенным образом. В табл. 1 приведены данные распределения по скоростям движения для молекул кислорода при 0°C . Распределение молекул по скоростям зависит только от температуры, оно не изменяется во времени, несмотря на то, что каждая отдельная молекула непрерывно изменяет свою скорость.

Таблица 1

Распределение молекул кислорода по скоростям движения при 0°C

Пределы скоростей, м/с	Процент молекул, обладающих скоростью в заданном интервале	Пределы скоростей, м/с	Процент молекул, обладающих скоростью в заданном интервале
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

Из данных табл. 1 следует, что около половины всех молекул обладают скоростями, близкими к некоторой определенной (средней) скорости. Однако в массе газа имеются такие молекулы, скорости которых меньше средней, и молекулы, движущиеся со скоростями выше средней.

На рис. 1 графически представлены данные табл. 1 (сплошная линия). Здесь же пунктиром показано распределение молекул кислорода по скоростям их движения при -200°C . Обе кривые проходят через максимум, однако с повышением температуры максимум кривой распределения смещается в сторону больших значений скоростей и становится более пологим («размывается»). Скорость, отвечающая максимумам на кривых распределения, называется *наиболее вероятной скоростью* при данной температуре. Теория распределения молекул по скоростям Максвелла в дальнейшем была подтверждена опытным путем американским ученым Дж. Элдриджем (1927).

Молекулярно-кинетическая теория объяснила многие свойства газов, например, стремление газов занять возможно больший объем, возникновение давления на стенки сосуда, несоответствие между большими скоростями движения отдельных молекул и малой скоростью диффузии в газах, рост давления с возрастанием температуры и др.

Молекулы газа вследствие многочисленных столкновений друг с другом движутся зигзагообразно, проходя всякий раз в одном направлении очень малый отрезок пути (примерно 10^{-7} м) при нормальном давлении. Некоторые из них вырываются из общего скопления и летят в окружающее пространство (это обуславливает стремление газа занять возможно больший объем) или же ударяются о стенки сосуда, создавая давление. Мерой газового давления является сила ударов движущихся молекул о поверхность в 1 м^2 за 1 с .

С повышением температуры скорость движения молекул газа возрастает. Одновременно увеличивается число молекул, ударяющихся о стенки сосуда, т. е. растет давление газа. На основе кинетической теории газов была экспериментально подтверждена реальность существования атомов и молекул (Перрен, 1908).

В молекулярно-кинетической теории газов кроме наиболее вероятной скорости в расчетах часто используют величины *средней арифметической и средней квадратичной скоростей*. Средняя арифметическая скорость выражается соотношением

$$u_a = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + \dots + u_n}{n}.$$

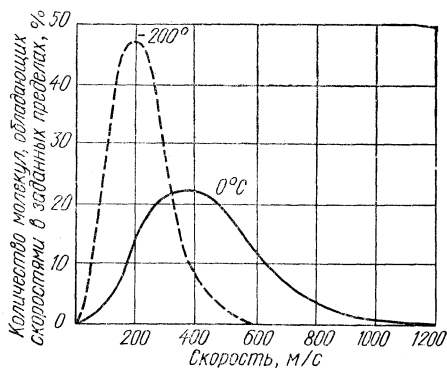


Рис. 1. Кривые распределения молекул кислорода по скоростям их движения

Средняя квадратичная скорость

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n}},$$

где $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$ — скорости движения отдельных молекул; n — общее число молекул.

7. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

На основе молекулярно-кинетической теории подсчитаем давление, возникающее вследствие соударения молекул со стенками сосуда. Для этого необходимо знать число ударов и силу каждого из них. Допустим, что в объеме в виде куба со стороной 1 м (рис. 2) содержится n частиц с массой m и скоростями движения $u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$.

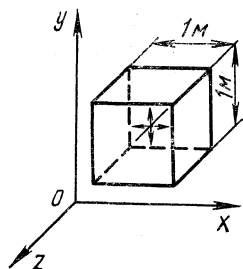


Рис. 2. К выводу основного уравнения кинетической теории газов

Согласно второму закону механики сила F , действующая в течение времени τ (импульс силы), равна количеству движения mi , т. е. $F\tau = mi$, если $\tau = 1$ с, то $F = mi$.

Частицы, находящиеся в объеме 1 м³, обладают до соударения со стенками количеством движения $mu_1, mu_2, mu_3, \dots, mu_n$. Так как соударения происходят по закону упругих шаров, то при отскоке от стенки частица меняет только направление и количество движения становится равным — mi . В результате соударения происходит изменение количества движения на величину $mi - (-mi) = 2mi$.

Если бы скорость частицы составляла 1 м/с, то за секунду она столкнулась бы со стенкой 1 раз. При скорости же u м/с столкновение произойдет u раз. Следовательно, количество движения, передаваемое каждой частицей за 1 с, будет $2mu_1 \cdot u_1 = 2mu_1^2, 2mu_2^2, 2mu_3^2, \dots, 2mu_n^2$.

Общее количество движения всех частиц равно сумме

$$2mu_1^2 + 2mu_2^2 + 2mu_3^2 + \dots + 2mu_n^2 = 2m(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2).$$

Поскольку частицы движутся равновероятно в любом направлении, то к каждой грани куба перемещается $1/6$ часть всех молекул.

Поэтому количество движения, передаваемое одной стенке куба, составляет $1/6$ часть от общего количества движения всех частиц, а именно:

$$\frac{2m(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2)}{6} = \frac{1}{3} m(u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2).$$

Это равно силе ударов молекул на площадь 1 м^2 за 1 с , т. е. является величиной газового давления p :

$$F = p = \frac{1}{3} m (u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2).$$

Полученное выражение преобразуем, умножив и разделив правую часть равенства на n :

$$p = \frac{1}{3} mn \frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n}.$$

$$\text{Но } \frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n} = \bar{u}^2 \quad (\text{см. § 6}).$$

Тогда

$$p = \frac{1}{3} m n \bar{u}^2, \quad (9)$$

где \bar{u} — средняя квадратичная скорость движения молекул.

В общем случае, когда объем газа $v \text{ м}^3$, а число частиц в нем N , заменив $n = N/v$ в выражении (9), получим

$$p = \frac{1}{3} m \frac{N}{v} \bar{u}^2$$

или

$$p v = \frac{1}{3} m N \bar{u}^2. \quad (10)$$

Соотношение (10) и является *основным уравнением молекулярно-кинетической теории*, потому что из него математически можно вывести и обосновать все законы идеальных газов. Для 1 кмоль газа при нормальных условиях ($t = 0^\circ \text{ С}$, $p = 101\,325 \text{ Па}$) уравнение (10) записывают так:

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

где V — объем 1 кмоль газа, равный $22,4 \text{ м}^3$; N_A — число молекул в 1 кмоль газа (постоянная Авогадро), равное $6,025 \cdot 10^{26}$ молекул.

8. Основные законы идеальных газов и молекулярно-кинетическая теория

Идеальные газы точно подчиняются законам Бойля — Мариотта (1662), Шарля (1787), Гей-Люссака (1802) и Авогадро (1811).

Закон Бойля — Мариотта. *Объем данной массы газа при постоянной температуре изменяется обратно пропорционально давлению, под которым газ находится*

$$v_1/v_2 = p_2/p_1 \quad \text{или} \quad p_1 v_1 = p_2 v_2. \quad (12)$$

Отсюда следует, что такое равенство можно написать и для других значений p и v :

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = p_3 v_3 = p_4 v_4 = \dots = \text{const.}$$

Отбросив индексы, имеем при $t = \text{const}$

$$pv = \text{const}, \quad (13)$$

т. е. *произведение давления на объем данной массы газа есть величина постоянная при постоянной температуре*. Константа в уравнении (13) зависит от природы газа, его количества и температуры, но не зависит ни от объема, ни от давления.

Закон Бойля—Мариотта вытекает из основного уравнения молекулярно-кинетической теории (10):

$$pv = \frac{1}{3} mN\bar{u}^2,$$

так как m — масса молекулы газа — величина постоянная; N — число молекул в данном объеме, также постоянно; \bar{u} — средняя квадратичная скорость молекул — постоянная величина при постоянной температуре.

Докажем, что \bar{u} зависит только от T . Для этого используем уравнение (11), заменив в нем pV на RT для 1 кмоль газа согласно (3):

$$RT = \frac{1}{3} mN_A \bar{u}^2,$$

Но $mN_A = M$, тогда $RT = \frac{1}{3} M\bar{u}^2$, а

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (14)$$

Из уравнения (14) следует, что средняя квадратичная скорость движения молекул зависит только от природы газа и температуры. Для данного газа при заданной температуре \bar{u} — постоянная величина.

Графически закон Бойля — Мариотта в системе координат $p - v$ изображается в виде равносторонней гиперболы, асимптотически приближающейся к осям координат (рис. 3). Для любой точки такой гиперболы произведения величин абсциссы на ординату равны между собой, т. е. $p_1v_1 = p_2v_2 = p_3v_3$ и т. д. Эти произведения на рис. 3 выражаются для A, B, C, D равными площадями соответствующих прямоугольников.

В системе координат $pv - p$ (v) закон изображается в виде прямых линий, параллельных оси абсцисс (рис. 4). Из графика следует, что для данной температуры произведение pv постоянно, независимо от изменения давления (или объема) газа. Линии, выражающие зависимость изменения объема от давления при постоянной температуре, называются *изотермами*. Изотермами также являются прямые, характеризующие зависимость произведения pv от p (или v) при постоянной температуре.

Из закона Бойля — Мариотта вытекает следствие: *концентрация и плотность газа прямо пропорциональны давлению* (при $t = \text{const}$).

Поэтому исходя из уравнения (12) можно записать

$$c_1/c_2 = p_1/p_2, \quad (15)$$

$$\rho_1/\rho_2 = p_1/p_2. \quad (16)$$

Зависимость объема газа от температуры при постоянном давлении была установлена опытным путем французским ученым Гей-Люссаком, а зависимость давления газа от температуры при постоянном объеме — французским ученым Шарлем. Иногда обе эти зависимости объединяют в общий закон Шарля — Гей-Люссака. Гей-Люссак обнаружил, что при нагревании данной массы газа на 1° (при постоянном давлении) объем его увеличивается на $1/273,15$ часть того объема, каким обладал бы газ при 0°C .

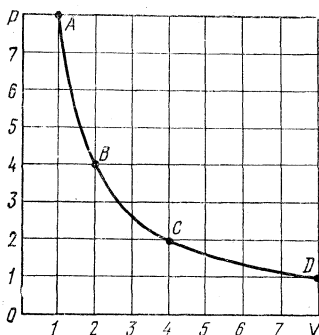


Рис. 3. Изотерма идеального газа в координатах p — v

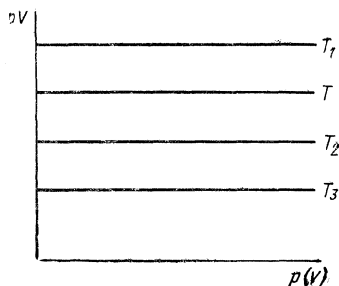


Рис. 4. Изотерма идеального газа в координатах pV — $p(V)$

Допустим, что объем газа при 0°C был v_0 , а при нагревании на t градусов стал v_t , Δv — приращенный объем. Тогда

$$v_t = v_0 + \Delta v = v_0 + v_0 \frac{1}{273,15} t$$

или

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{1}{273,15} t \right). \quad (17)$$

Величина $1/273,15 = \alpha$ называется *коэффициентом термического расширения*; у идеальных газов она одинакова и не зависит от природы газа, давления, объема и температуры. Итак, при $p = \text{const}$

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t). \quad (18)$$

Если объем газа остается постоянным, то с повышением температуры наблюдается аналогичная закономерность увеличения давления, а именно: при повышении температуры на 1° (при постоянном объеме) давление данной массы газа возрастает на $1/273,15$ давления при 0°C (закон Шарля):

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t), \quad (19)$$

где величина α также равна $1/273,15$ и называется *термическим коэффициентом упругости газа*.

Математическая зависимость, выражающая законы Гей-Люссака и Шарля, становится проще, если ввести абсолютную температуру T . Преобразуем уравнение (17), используя соотношение (2):

$$v_t = v_0 \left(\frac{273,15 + t}{273,15} \right) = \frac{v_0}{273,15} T.$$

Отбросив индексы и объединив все постоянные в одну const' , получим

$$v = \text{const}' T \text{ (при постоянном } p\text{)}. \quad (20)$$

Аналогично из соотношения (19)

$$p = \text{const}'' T \text{ (при постоянном } v\text{)}. \quad (21)$$

Для двух температур T_1 и T_2 можно записать

$$v_1/v_2 = T_1/T_2 \text{ (закон Гей-Люссака)}, \quad (22)$$

$$p_1/p_2 = T_1/T_2 \text{ (закон Шарля)}, \quad (23)$$

т. е. для данной массы идеального газа давление при постоянном объеме и объем при постоянном давлении прямо пропорциональны абсолютной температуре (закон Шарля — Гей-Люссака). Графически эти

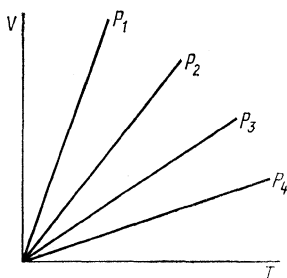


Рис. 5. Изобары идеального газа ($v - T$)

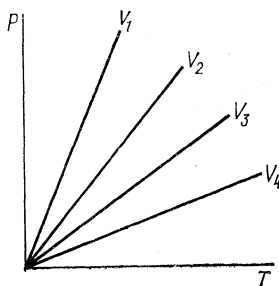


Рис. 6. Изохоры идеального газа ($p - T$)

зависимости выражаются пучком прямых, выходящих из начала координат (изобары и изохоры идеального газа, рис. 5 и 6). Из закона Гей-Люссака вытекает следствие: *плотность и концентрация газа, находящегося под постоянным давлением, обратно пропорциональны абсолютным температурам:*

$$\rho_1/\rho_2 = T_2/T_1, \quad (24)$$

$$c_1/c_2 = T_2/T_1. \quad (25)$$

Концентрацией и плотностью называется соответственно число киломолей и количество вещества (кг), содержащееся в объеме 1 м³:

$$c = n/v, \quad (26)$$

$$\rho = m/v. \quad (27)$$

Законы Шарля и Гей-Люссака выводятся из основного уравнения молекулярно-кинетической теории.

Итальянский ученый Авогадро в 1811 г. установил закон, называемый законом Авогадро: *в равных объемах различных газов при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.* Так как в киломоле любого газа содержится одно и то же число молекул $N_A = 6,025 \cdot 10^{26}$, то при одинаковых температурах и давлении

1 кмоль различных газов будет занимать одинаковый объем. При нормальных условиях $t = 0^\circ \text{C}$, $p = 101\,325 \text{ Па}$ (760 мм рт. ст.) 1 кмоль любого газа занимает объем $22,4 \text{ м}^3$. Этой величиной часто пользуются при расчетах. Закон Авогадро вытекает из основного уравнения молекулярно-кинетической теории. Для вывода этого закона предварительно найдем связь абсолютной температуры с кинетической энергией поступательного движения молекул. Используя уравнения (11) и (3) для 1 кмоль газа, получим

$$RT = \frac{1}{3} m N_A \bar{u}^2.$$

Так как средняя кинетическая энергия $E_{\text{кин}}$ всех молекул, содержащихся в 1 кмоль газа, равна

$$N_A \frac{m \bar{u}^2}{2}, \quad \text{то} \quad RT = \frac{1}{3} 2E_{\text{кин}}.$$

Следовательно,

$$T = \frac{2}{3R} E_{\text{кин}} \quad (28)$$

или

$$E_{\text{кин}} = \frac{3}{2} RT, \quad (29)$$

т. е. *абсолютная температура пропорциональна кинетической энергии поступательного движения молекул газа*. Чем выше температура, тем молекулы движутся быстрее, их кинетическая энергия возрастает; с понижением температуры наблюдается уменьшение кинетической энергии молекул. Из уравнения (29) следует, что если $T = 0$, то и $E_{\text{кин}} = 0$. Следовательно, абсолютный нуль — такая температура, при которой прекращается поступательное движение молекул (другие виды движения при этом наблюдаются). Однако достичь такой температуры невозможно, так как в веществе даже при температурах, весьма близких к абсолютному нулю, все еще наблюдается слабо выраженное тепловое движение частиц. Чтобы отнять эти остатки теплоты, нужно затратить бесконечно большую работу. Более строгое доказательство недостижимости абсолютного нуля дается на основе второго начала термодинамики (см. § 31).

Впервые на существование абсолютного нуля и невозможность его практического достижения указал Ломоносов (1747). Он выступил с критикой господствовавшей в то время теории теплорода, рассматривавшей теплоту как особый вид материи. Ломоносов доказал, что теплота не вид материи, а вид энергии, и зависит от кинетической энергии движущихся частиц. С этого времени учение о теплоте стало развиваться на правильной научной основе.

Допустим, что имеется два различных газа. Масса молекулы первого газа m_1 , средняя квадратичная скорость u_1 , число молекул N_1 . Для второго газа масса m_2 , скорость u_2 , число молекул N_2 . Объем v , давление p и температура T одинаковы. Необходимо доказать, что в этих условиях $N_1 = N_2$.

Применим уравнение (10) для первого и второго газов:

$$pv = \frac{1}{3} m_1 N_1 \bar{u}_1^2; \quad pv = \frac{1}{3} m_2 N_2 \bar{u}_2^2.$$

Так как p и v одинаковы, то $m_1 N_1 \bar{u}_1^2 = m_2 N_2 \bar{u}_2^2$. Разделим обе части равенства на два:

$$\frac{m_1 \bar{u}_1^2}{2} N_1 = \frac{m_2 \bar{u}_2^2}{2} N_2.$$

При одинаковой температуре кинетическая энергия молекул одинакова:

$$\frac{m_1 \bar{u}_1^2}{2} = \frac{m_2 \bar{u}_2^2}{2}.$$

Следовательно, $N_1 = N_2$, т. е. справедлив закон Авогадро.

Закон Авогадро сыграл важную роль в развитии химии. Он позволил рассчитать абсолютные значения масс отдельных атомов и молекул различных веществ. Так как килограмм-молекулярная масса данного вещества равна массе одной молекулы его, умноженной на число молекул, т. е. на постоянную Авогадро, $M = mN_A$, то масса одной молекулы равна $m = M/N_A$. Найдём абсолютное значение массы атома изотопа углерода ^{12}C :

$$m_{\text{C}} = \frac{12}{6,025 \cdot 10^{26}} = 1,992 \cdot 10^{-26} \text{ кг.}$$

Таким путем можно вычислять абсолютные массы молекул и атомов других элементов. Поскольку эти величины ничтожно малы и неудобны для расчетов, то пользуются понятием атомная (молекулярная) масса, что соответствует массе атомов (молекул), выраженной в относительных единицах. За атомную единицу массы (а. е. м.) принята $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C . Ее величину можно определить, разделив m_{C} на 12:

$$1 \text{ а. е. м.} = \frac{1,992 \cdot 10^{-26}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

В условных единицах выражают атомные и молекулярные массы всех известных элементов, простых и сложных веществ.

В технологических расчетах химических производств широко пользуются газовыми законами. Однако применение этих законов ограничено. При нормальных условиях законы идеальных газов применимы ко всем одноатомным газам (инертные газы, пары металлов и др.). Для двухатомных газов (H_2 , N_2 , O_2 и т. д.) эти законы применимы при более высоких температурах ($100\text{--}200^\circ \text{C}$), а для трех- и четырехатомных газов (CO_2 , NH_3) — при некотором разрежении и достаточно высокой температуре (порядка $300\text{--}400^\circ \text{C}$ и выше).

Установлено, что применение законов идеальных газов дает при расчетах погрешность не более 1%, если 1 кмоль газа занимает объем не менее 5 м^3 (для одно- и двухатомных газов) и не менее 20 м^3 (для трех- и многоатомных газов).

9. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса

При выводе законов идеальных газов не учитывались силы межмолекулярного взаимодействия и объем самих молекул. Так как молекулы реальных газов имеют собственный определенный объем и характер взаимодействия между ними более сложный, чем для упругих шаров, то реальные газы не могут точно следовать законам идеальных газов. Отклонения становятся тем больше, чем больше плотность газа (выше давление и ниже температура) и масса его частиц (сильнее проявляется взаимодействие между частицами газа).

Отступления реальных газов от закона Бойля — Мариотта проявляются в том, что при постоянной температуре произведение $pV \neq \text{const}$. Это хорошо видно на изотермах для диоксида углерода в системе координат $pV - p$ (рис. 7). Только при высоких температурах изотермы приближаются к прямой, т. е. произведение pV становится приблизительно постоянным (изотерма 258°C). Коэффициент термического расширения реальных газов $\alpha \neq 1/273,15$, и у разных газов он различен (отклонения от закона Гей-Люссака).

Объем 1 кмоль для большинства реальных газов при нормальных условиях не равен $22,4 \text{ м}^3$ (отклонение от закона Авогадро)*.

Для точного описания поведения реальных газов не может быть также использовано уравнение состояния (1), предложенное для идеальных газов.

Поведение реальных газов при средних давлениях характеризует уравнение состояния, предложенное голландским ученым Ван-дер-Ваальсом (1873). В уравнение состояния для 1 кмоль идеального газа (3) $pV = RT$ Ван-дер-Ваальс ввел две поправки: p' (величина, характеризующая силы межмолекулярного притяжения) и b (поправка на собственный объем молекул газа).

Поскольку силы притяжения действуют в одном и том же направлении с внешним давлением и стремятся как бы дополнительно сжать газ, то поправка p' (*внутреннее давление газа*) в уравнении имеет знак «плюс». Величину объема самих молекул необходимо вычесть из общего объема газа. Как показал Ван-дер-Ваальс, поправка b равна учетверенному объему молекул и представляет собой тот предельный объем, до которого можно сжимать газ. Дальнейшее сближение молекул невозможно, так как этому начинают препятствовать возникающие огромные силы электростатического отталкивания. Таким образом,

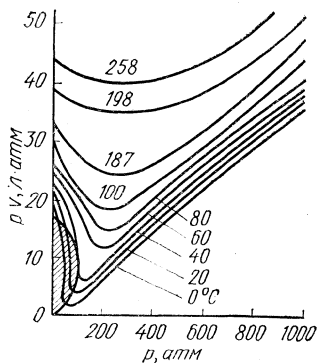


Рис. 7. Изотермы диоксида углерода ($pV - p$)

* Точные значения киломолярных объемов реальных газов можно найти из таблиц.

b учитывает как собственный объем молекул, так и силы отталкивания между ними при малых расстояниях. Для 1 кмоль газа

$$b = 4 \frac{4}{3} \pi r^3 N_A,$$

где $\frac{4}{3} \pi r^3$ — объем одной молекулы (форма шарообразная); N_A — постоянная Авогадро. Итак, с учетом поправок уравнение состояния реального газа имеет вид

$$(p + p')(V - b) = RT. \quad (30)$$

Ван-дер-Ваальс установил, что силы межмолекулярного притяжения возрастают прямо пропорционально квадрату плотности газа ρ или обратно пропорционально квадрату объема его:

$$p' = a/V^2, \quad (31)$$

где a — коэффициент пропорциональности-учитывающий способность молекул данного вещества к взаимному притяжению (зависит от природы газа).

Подставив (31) в уравнение (30), получим уравнение Ван-дер-Ваальса:

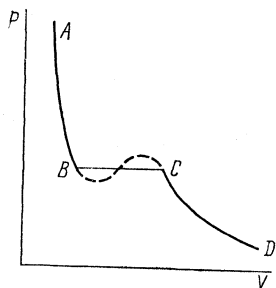


Рис. 8. Изотерма реального газа

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (32)$$

Оно является кубическим (относительно V), содержит постоянные a и b , зависящие от природы газа. Постоянные можно определить опытным путем.

В области небольших давлений (объем газа велик) поправки a/V^2 и b будут весьма малыми величинами и ими можно пренебречь. Тогда без особой погрешности можно использовать более простое уравнение $pV = RT$ для идеального газа ($n = 1$). В области высоких давлений уравнение (32) дает результаты, не совпадающие с опытными данными, так как возникают силы межмолекулярного отталкивания, которые количественно в уравнении Ван-дер-Ваальса не учтены. В области средних давлений уравнение (32) гораздо точнее отражает состояние реального газа, чем уравнение Менделеева (3).

Зависимость между p и V при $T = \text{const}$, выражаемую уравнением (32), можно графически представить в виде изотермы. Для низких температур изотерма имеет вид, показанный на рис. 8. На ней можно выделить три участка: AB , BC , CD . На участке AB малым изменениям объема V соответствуют большие изменения давления p . Это качественно характеризует жидкое состояние. На участке CD между объемом и давлением существует обратно пропорциональная зависимость, что характерно для газообразного состояния. Участок BC отвечает переходу газа в жидкость или жидкости в газ (пар). На опытных изотермах этот участок выражается прямой линией, параллельной оси объемов.

S-образная часть кривой (на рис. 8 показана пунктиром) рассчитана по уравнению (32) и характеризует состояния вещества, большей частью нереализуемые на опыте.

Опытным путем установлено, что при переходе газа в жидкость или наоборот, несмотря на то, что объем системы изменяется, давление остается постоянным (при $t = \text{const}$). Это давление насыщенного пара над жидкостью при данной температуре. Итак, изотерма реального газа характеризует два агрегатных состояния: жидкое и газообразное, а также их взаимный переход. Переход от газообразного к жидкому состоянию изучался на диоксиде углерода. Этот газ довольно легко сжижается. На рис. 9 изображены изотермы для постепенно повышающихся температур. Сравнивая изотермы при различных температурах, можно заметить, что с повышением температуры горизонтальный участок изотермы (участок BC на рис. 8) становится все короче и, наконец, при $t = 31,3^\circ\text{C}$ превращается в точку перегиба (точка K) (рис. 9). Выше этой температуры изотермы характеризуют изменение состояния газа. Исчезновение горизонтального участка BC на изотерме можно физически истолковать так: для данного вещества существует некоторая температура, выше которой газ ни при каких условиях не превращается в жидкость.

Температура, выше которой газ не может быть сжижен никаким, даже самым большим давлением, называется *критической температурой*. Чем температура ниже критической, тем меньшее давление нужно применять для сжижения газа. При критической температуре ($T_{\text{кр}}$) для сжижения необходимо наибольшее (критическое) давление ($p_{\text{кр}}$). Объем системы при этом является критическим ($V_{\text{кр}}$). Таким образом, величины $T_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$ и $V_{\text{кр}}$ характеризуют критическое состояние данного вещества. Их определяют опытным путем. Учение о критической температуре было впервые введено Менделеевым (1860) и нашло широкое применение при сжижении газов. Для сжижения газ необходимо охладить по крайней мере до $T_{\text{кр}}$ (лучше ниже $T_{\text{кр}}$) и приложить соответствующее давление. В настоящее время все известные газы при определенных условиях могут быть превращены в жидкость. Жидкие газы удобно транспортировать. Их используют для получения низких температур (жидкие гелий, азот и др.).

Получение низких температур и сжижение основываются на *эффекте Джоуля — Томсона*. Это температурный эффект, сопровождающий изменение объема при свободном расширении от одного постоян-

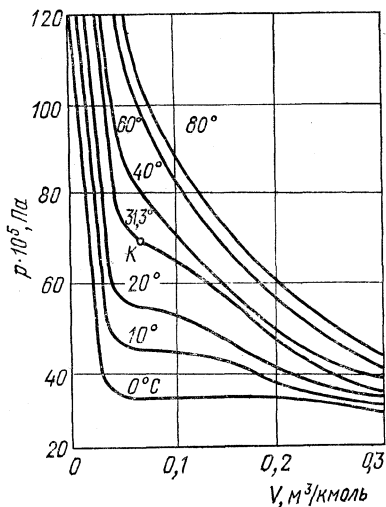


Рис. 9. Изотермы диоксида углерода ($p - x$)

ного давления до другого без теплообмена с окружающей средой. Значительное снижение температуры наблюдается в том случае, если сильно сжатый газ выпустить в разреженное пространство. Например, при понижении давления воздуха в 200 раз (от 202,6 до 1,013 бар*) при комнатной температуре наблюдается охлаждение его на 35°. И так, при расширении газа, т. е. при отдалении молекул друг от друга, происходит затрата энергии, которая идет на преодоление сил взаимного притяжения молекул. В случае идеальных газов, в которых отсутствуют силы взаимодействия между частицами, эффект Джоуля — Томсона при любых условиях равен нулю. Таким образом, исследование теплового эффекта свободного расширения является одним из способов определения степени отступления реальных газов от законов идеальных газов, мерой неидеальности систем.

Расчеты с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса дают достаточно точные результаты для всех газов при невысоких давлениях. Однако эти расчеты сложны, требуют знания специфических констант для каждого газа a и b и на практике редко используются.

При высоких давлениях (плотность газа велика, объем 1 кмоль меньше 0,3 м³) или когда газ находится вблизи точки сжижения, уравнение Ван-дер-Ваальса вообще становится непригодным для расчетов. В этих случаях используют уравнение Менделеева, вводя в него поправочный коэффициент z_c , называемый коэффициентом сжимаемости газа. Его можно найти из уравнения

$$z_c = \frac{pV}{RT} . \quad (33)$$

Коэффициент сжимаемости газа определяют опытным путем. Имеется таблица значений z_c газов в зависимости от величины приведенного давления π и приведенной температуры $t_{\text{прив}}$, которые вычисляют, используя критические параметры газов:

$$\pi = p/p_{\text{кр}}, \quad (34)$$

$$t_{\text{прив}} = T/T_{\text{кр}}, \quad (35)$$

где p — давление газа, Па; $p_{\text{кр}}$ — критическое давление, Па; T — температура газа, К; $T_{\text{кр}}$ — критическая температура газа, К. Для идеального газа отношение $\frac{pV}{RT}$ и z_c равны 1,000. Для реальных газов z_c в большей или меньшей степени отличается от единицы. Таким образом, коэффициент сжимаемости z_c характеризует отклонения реального газа от идеального состояния.

10. Газовые смеси. Закон Дальтона

В технике часто используются различные смеси газов. Многие из них являются хорошим газообразным топливом (природный, доменный, генераторный газы); некоторые служат ценным химическим сырьем и широко используются при синтезе ряда веществ (нефтяные газы,

* 1 бар = 10⁵ Па.

воздух, коксовый газ и др.). Если газовая смесь подчиняется законам идеальных газов, то она называется *идеальной газовой смесью*. Реальные газовые смеси отклоняются от идеальных газов тем сильнее, чем выше их плотность (ниже температура и выше давление). Основным законом идеальных газовых смесей является закон Дальтона:

общее давление газовой смеси, состоящей из газов, химически не взаимодействующих друг с другом ($p_{\text{общ}}$), равно сумме парциальных давлений всех входящих в нее газов (p_1, p_2, p_3, \dots):

$$p_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n. \quad (36)$$

Парциальное давление равно тому давлению идеального газа, которым он обладал бы, если бы занимал тот же объем, что и смесь идеальных газов, и имел ту же температуру. Для газовых смесей в области высоких давлений и низких температур закон Дальтона становится неточным.

В смеси газов к каждому отдельному газу может быть применено уравнение состояния (1):

$$p_1 = n_1 \frac{RT}{v_{\text{общ}}}, \quad (37)$$

$$p_2 = n_2 \frac{RT}{v_{\text{общ}}}, \quad (38)$$

$$p_3 = n_3 \frac{RT}{v_{\text{общ}}} \quad (39)$$

и т. д., где $v_{\text{общ}}$ — общий объем газовой смеси; n_1, n_2, n_3, \dots — число молей отдельных газов в смеси. Подставив эти выражения в уравнение (36) и сделав соответствующие преобразования, получим уравнение состояния (40) для смеси идеальных газов:

$$p_{\text{общ}} = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{v_{\text{общ}}}$$

или

$$p_{\text{общ}} v_{\text{общ}} = \Sigma n RT, \quad (40)$$

где Σn — общая сумма молей газов в смеси.

Помимо парциального давления у газовых смесей различают *парциальный объем* каждого из газов: v_1, v_2, v_3 и т. д.

Парциальным называется объем, который занимал бы отдельный идеальный газ, входящий в состав идеальной смеси газов, если бы при том же количестве он имел давление и температуру смеси. Сумма парциальных объемов всех идеальных газов, входящих в смесь, равна общему объему смеси:

$$v_{\text{общ}} = v_1 + v_2 + v_3 + \dots$$

Применим закон Бойля — Мариотта для одного из газов смеси:

$$p_{\text{общ}} v_1 = p_1 v_{\text{общ}} \quad \text{или} \quad \frac{p_1}{v_1} = \frac{p_{\text{общ}}}{v_{\text{общ}}}. \quad (41)$$

Аналогично можно написать для второго, третьего и т. д. газов.

Отношение парциального давления любого газа, входящего в идеальную газовую смесь, к парциальному объему этого газа одинаково для всех газов и равно отношению общего давления смеси к ее общему объему. Из уравнения (41) можно определять парциальные объемы газов в смесях.

Парциальное давление находят обычно из общего давления с учетом состава газовой смеси. Состав газовых смесей выражают в весовых и объемных процентах, в киломолярных (молярных) долях и в киломолярных (молярных) процентах.

Объемный процент выражается числом кубических метров (или см^3) данного газа, взятых при давлении и температуре смеси, содержащихся в 100 м^3 (или 100 см^3) смеси:

$$v_1, \% = \frac{v_1}{v_{\text{общ}}} 100; \quad v_2, \% = \frac{v_2}{v_{\text{общ}}} 100 \text{ и т. д.}$$

Отношение $v_1/v_{\text{общ}} = r_1$; $v_2/v_{\text{общ}} = r_2$ и т. д. называется *объемной долей* первого, второго и т. д. газов.

Выражение состава газовых смесей в объемных процентах широко используется в газовом анализе.

Весовой процент данного газа — число килограммов (граммов) его, содержащихся в 100 кг (100 г) газовой смеси:

$$m_1, \% = \frac{m_1}{m} 100; \quad m_2, \% = \frac{m_2}{m} 100 \text{ и т. д.,}$$

где m_1, m_2, \dots — массы отдельных газов; m — общая масса смеси.

Отношение m_1/m , m_2/m называется *весовой долей* данного газа.

Киломолярной (молярной) долей называется отношение числа киломолей (молей) данного газа к общему числу киломолей (молей) газов, составляющих газовую смесь:

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_1}{\Sigma n};$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_2}{\Sigma n};$$

$$N_3 = \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} = \frac{n_3}{\Sigma n},$$

где N_1, N_2, N_3 — киломолярные (молярные) доли первого, второго, третьего, ... газов; n_1, n_2, n_3 — число киломолей (молей) отдельных газов смеси; $\Sigma n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ — общая сумма киломолей (молей) всех газов в смеси.

Можно доказать, что для идеальных газов $r_1 = N_1$; $r_2 = N_2$; $r_3 = N_3$, ... и т. д., т. е. для одной и той же смеси объемная доля каждого из газов равна его молярной доле в смеси.

Сумма молярных долей равна единице ($N_1 + N_2 + N_3 + \dots = 1$). Молярная (объемная) доля, увеличенная в 100 раз, называется *молярным процентом*.

Общее давление газовой смеси обычно измеряется при помощи приборов. Парциальные давления отдельных газов в смеси непосредственно измерить нельзя. Величины их определяют с помощью закона Дальтона. Разделив почленно уравнения для парциальных давлений отдельных газов (37), (38), (39) на уравнение (40), получим

$$\frac{p_1}{p_{\text{общ}}} = \frac{n_1}{\Sigma n} \quad \text{или} \quad p_1 = \frac{n_1}{\Sigma n} p_{\text{общ}}.$$

Аналогично для p_2 и p_3

$$p_2 = \frac{n_2}{\Sigma n} p_{\text{общ}}; \quad p_3 = \frac{n_3}{\Sigma n} p_{\text{общ}}$$

или

$$p_1 = N_1 p_{\text{общ}}; \quad p_2 = N_2 p_{\text{общ}}; \quad p_3 = N_3 p_{\text{общ}}, \quad (42)$$

т. е. *парциальное давление любого газа газовой смеси равно мольной (киломольной) доле его в смеси, умноженной на общее давление смеси.*

Из закона Дальтона вытекает очень важное следствие, к которому часто прибегают в технологических расчетах: если известен объемный (или мольный) состав смеси газов, то все физические константы (средняя молекулярная масса, плотность газовой смеси, удельный объем, теплоемкость и т. д.) можно вычислять *по правилу смешения* (при условии, если смешение газов не сопровождается изменением объема).

Обозначив $k_1, k_2, k_3 \dots$ константы составных частей газовой смеси; $r_1, r_2, r_3 \dots$ объемные (мольные) доли этих веществ в смеси, находят общую константу K смеси газов по формуле

$$K = k_1 r_1 + k_2 r_2 + k_3 r_3 + \dots \quad (43)$$

В практических расчетах газовых смесей часто используют формулу (44), позволяющую выразить состав данной газовой смеси в весовых процентах исходя из данного состава этой же смеси в объемных долях:

$$m_k, \% = r_k 100 \frac{M_k}{M_{\text{ср}}}, \quad (44)$$

где r_k — объемная доля отдельного газа в смеси; M_k — молекулярная масса этого газа; $M_{\text{ср}}$ — средняя молекулярная масса газовой смеси.

Б. ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

11. Характеристика жидкого состояния

По своим свойствам жидкости занимают промежуточное положение между газами и твердыми веществами. Вблизи критической температуры они проявляют некоторое сходство с газами (и парами). При критической температуре свойства жидкого и газообразного состояний полностью совпадают. При температурах, близких к температурам затвердевания, жидкости обнаруживают большое сходство с твердыми телами (в них создаются зачатки кристаллической структуры).

Применение рентгеновского анализа показало, что внутри жидкостей существует некоторая упорядоченность в расположении частиц также и при температурах, удаленных от точки затвердевания. Однако если закономерное чередование частиц в твердых веществах имеет место во всем объеме кристалла (*«дальний порядок»*), то у жидкостей оно наблюдается только лишь по соседству с выбранной частицей (*«ближний порядок»*), а дальше упорядоченность нарушается в результате хаотического теплового движения частиц. По этой причине жидкости не сохраняют форму и обладают текучестью.

В настоящее время ученые считают, что внутреннее строение жидкостей более сходно с таковым твердых тел, чем газов. В отличие от газов молекулы в жидкостях находятся на близких расстояниях (порядка размеров самих молекул). Силы сцепления между молекулами в жидкостях значительны и обуславливают большую величину внутреннего давления. Так, при 373 К внутреннее давление воды равно $2,05 \times 10^9$ Па. По причине большого внутреннего давления жидкости, как и твердые тела, являются практически несжимаемыми веществами. Например, при увеличении давления в 500 раз (от 10^5 до $5 \cdot 10^7$ Па) при 20° С объем воды уменьшается всего лишь в 1,022 раза.

Жидкости не подчиняются закону Бойля — Мариотта и другим законам идеальных газов. Коэффициенты термического расширения их значительно меньше, чем у газов, и зависят от природы жидкостей. Киломолярные объемы жидкостей характеризуются малыми величинами и различны у всех жидкостей при одинаковых условиях. Так, при нормальном атмосферном давлении и 20° С киломолярные объемы воды, этилового спирта и бензола соответственно равны 0,018; 0,0583 и 0,0889 м³/кмоль.

Теоретическое уравнение состояния жидкостей пока еще не выведено. Уравнение Ван-дер-Ваальса (32) для жидкостей непригодно, так как в нем не учтены силы отталкивания, проявляющиеся в значительной степени между молекулами жидкостей.

Каждая жидкость характеризуется рядом физических величин: плотностью ρ , температурой замерзания t_z , температурой кипения $t_{кип}$, критической температурой $T_{кр}$, диэлектрической проницаемостью ϵ , коэффициентом преломления n_D , коэффициентом поверхностного натяжения σ , коэффициентом внутреннего трения η и др. Большое влияние на свойства жидкостей оказывает полярность их молекул. В результате взаимодействия полярных молекул друг с другом внутри жидкости могут образовываться молекулярные комплексы различной прочности (*ассоциаты*). Указанное явление получило название *ассоциации* молекул. Сильно ассоциированными жидкостями являются вода, спирты, жидкий аммиак, уксусная кислота и др. С повышением температуры усиливается движение молекул и молекулярные комплексы могут распадаться на отдельные молекулы. В некоторых случаях ассоциаты настолько прочны, что сохраняются даже в газообразном состоянии. Ассоциация молекул вызывает у жидкостей повышение теплоемкости, температуры кипения, теплоты парообразования и коэффициента преломления.

12. Поверхностное натяжение жидкостей.

Измерение поверхностного натяжения

Поверхностный слой жидкости, граничащий с другой средой, отличается по свойствам от слоев, находящихся в объеме. Вследствие неуравновешенности сил межмолекулярного притяжения в поверхностном слое всякой жидкости действуют силы, стремящиеся предельно (до минимума) сократить ее поверхность. Это *силы поверхностного натяжения*.

Рассмотрим две молекулы: одна из них находится внутри жидкости (молекула А), а другая — в поверхностном слое (молекула Б) (рис. 10).

Опишем вокруг указанных молекул сферы действия сил межмолекулярного притяжения (радиус сферы молекулярного действия порядка 10^{-9} м). Молекула А, находящаяся внутри жидкости, равномерно окружена огромным количеством таких же молекул. Поэтому общая результирующая всех межмолекулярных воздействий на данную молекулу будет равна нулю.

Следовательно, молекула А и все другие молекулы внутренних слоев в отношении действия межмолекулярных сил притяжения находятся в уравновешенном состоянии.

Молекула Б, находясь в поверхностном слое, притягивается как молекулами пара, так и молекулами жидкости. Однако силы притяжения со стороны молекул жидкости больше, чем со стороны молекул пара. Общая равнодействующая F в этом случае направлена вниз и стремится как бы втянуть молекулу внутрь жидкости. Такому воздействию подвержены все молекулы поверхностного слоя, вследствие чего появляется натяжение и поверхность жидкости стремится как можно сильнее сократиться. Этим и обусловлена сферическая форма капель росы, ртути (поверхность шара при данном объеме является наименьшей). Для того чтобы увеличить поверхность жидкости, необходимо затратить некоторую работу против сил поверхностного натяжения. Эта работа преобразуется в потенциальную энергию поверхностного слоя. Итак, каждая молекула, находящаяся в поверхностном слое, обладает некоторым избытком энергии по сравнению с запасом энергии молекул глубинных слоев. Чем больше величина поверхности жидкости, тем больше ее поверхностная энергия. Величина поверхностной энергии зависит от природы взятой жидкости и граничащей с ней среды. На различных границах сред для одной и той же жидкости будет неодинаковая величина результирующей силы F , а следовательно, и запас поверхностной энергии.

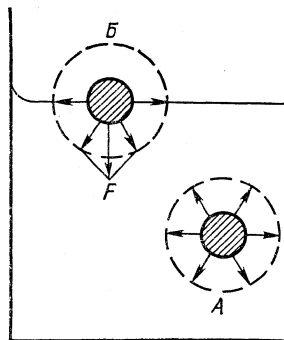


Рис. 10. Схема возникновения поверхностного натяжения

Поверхностная энергия жидкости на границе с данной средой количественно характеризуется величиной *удельной поверхностной энергии*, или *коэффициентом поверхностного натяжения* σ , и выра-

жается величиной работы в джоулях, которую необходимо затратить при образовании 1 м² новой поверхности или в единицах силы, действующей на единицу длины поверхности (Н/м) и стремящейся предельно сократить поверхность жидкости:

$$\sigma = A/S = \text{Дж/м}^2 = \text{Нм/м}^2 = \text{Н/м} \quad (45)$$

С величинами поверхностного натяжения жидкостей часто приходится считаться на практике. Так, от σ зависит размер пузырьков газа, проходящих через слой жидкости, размер капель, форма поверхности жидкости (мениск), смачиваемость и несмачиваемость жидкостью поверхностей твердых веществ, образование устойчивой пены (это имеет

большое значение в процессах обогащения полезных ископаемых). Наибольшим поверхностным натяжением обладает ртуть ($\sigma = 472 \times 10^{-3}$ Н/м при 20° С). Довольно большая величина коэффициента поверхностного натяжения у воды ($\sigma = 72,75 \times 10^{-3}$ Н/м при 20° С). Спирт, эфир, ацетон, бензол — жидкости с малым значением коэффициента σ . В справочных таблицах σ жидкостей приводится обычно на гра-

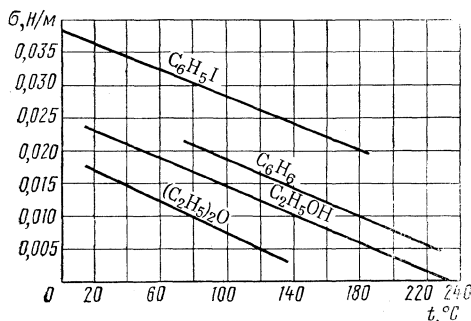


Рис. 11. Изменение поверхностного натяжения жидкостей с температурой

нице с воздухом (с насыщенным паром). Роль пограничной среды можно показать на таком примере: поверхностное натяжение воды на границе с воздухом (насыщенным паром) более чем в два раза превышает поверхностное натяжение воды на границе с бензолом. Поэтому когда приводят поверхностное натяжение какой-либо жидкости, обязательно указывают, на какой границе оно измерено. Поверхностное натяжение растворов зависит от природы растворенного вещества и от концентрации раствора.

Вещества, значительно снижающие поверхностное натяжение данной жидкости, называются *поверхностно-активными*. По отношению к воде поверхностно-активными являются спирты, мыла, белковые вещества. Добавка таких веществ к воде облегчает вспенивание, т. е. образование большого количества новых поверхностных пленок жидкости, что объясняется снижением σ воды. Вещества, повышающие поверхностное натяжение жидкости, называются *поверхностно-неактивными*. Поверхностное натяжение воды, например, повышается при растворении минеральных кислот, щелочей, некоторых неорганических солей.

Поверхностное натяжение жидкостей зависит от температуры. Как установил Менделеев (1860), поверхностное натяжение жидкостей линейно падает с ростом температуры. На рис. 11 показано изменение σ с температурой для некоторых жидкостей. Наблюдая уменьшение σ с ростом температуры, Менделеев пришел к выводу, что для каждого

вещества должна существовать температура, при которой σ становится равной нулю, т. е. температура, выше которой вещество не может уже существовать в жидком состоянии. Эта температура Менделеевым была названа *точкой абсолютного кипения жидкостей*. Позже ее стали именовать *критической температурой*.

Критическую температуру довольно легко можно определить у эфира по исчезновению (появлению) мениска жидкости при нагревании (охлаждении) небольшого количества эфира в запаянной толстостенной стеклянной ампуле. По мере нагревания плотность паров над эфиром становится все больше и больше, а плотность жидкого эфира уменьшается. Наконец, при некоторой температуре плотности пара окажется равной плотности жидкости ($\rho_{\text{пар}} = \rho_{\text{ж}}$), мениск исчезает, а поверхностное натяжение станет равным нулю. Ампула при этом будет заполнена однородным веществом, которое в одно и то же время обладает как свойствами пара (газа), так и свойствами жидкости. Все эти явления наблюдаются при критической температуре. Выше критической температуры существует только газообразное состояние вещества. Если даже незначительно охладить ампулу ниже критической температуры, то снова появляется различие в плотности сред и сейчас же возникает мениск жидкости.

Следовательно, критической температуре можно дать и такое определение: это температура, при которой свойства газа (пара) и жидкости одинаковы, а поверхностное натяжение равно нулю.

Измерение поверхностного натяжения жидкостей проводится различными методами. Наиболее простым, хотя и не самым точным, является метод с использованием *сталагмометра*. Сталагмометр представляет собой пипетку с капилляром и отшлифованной площадкой на конце (рис. 12). Жидкость засасывается в сталагмометр и устанавливается на метке *A*, а затем каплями ее выпускают из сталагмометра до метки *B*. Одновременно ведут счет капель. Принцип метода заключается в определении массы капли, вытекающей из капилляра в момент ее отрыва. Капля отрывается тогда, когда масса ее на ничтожно малую величину превысит силу поверхностного натяжения. Сделаем допущение, что в момент отрыва капли масса ее уравнивается поверхностным натяжением. В таком случае задача опыта сводится к определению массы одной капли жидкости.

Обозначим объем вытекающей жидкости от метки *A* до метки *B* через *V*, число капель в этом объеме $n_{\text{ж}}$, плотность жидкости $\rho_{\text{ж}}$ и ускорение силы тяжести *g*, тогда массу одной капли *m* можно вычислить по формуле

$$m = \frac{V \rho_{\text{ж}} g}{n_{\text{ж}}}.$$

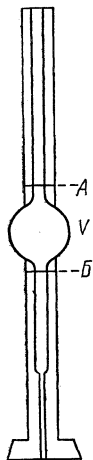


Рис. 12. Сталагмометр

Поверхностное натяжение равно $2\pi r\sigma_{\text{ж}}$, где r — радиус капилляра, $\sigma_{\text{ж}}$ — коэффициент поверхностного натяжения;

$$m = 2\pi r\sigma_{\text{ж}} \quad \text{или} \quad \frac{V\rho_{\text{ж}}g}{n_{\text{ж}}} = 2\pi r\sigma_{\text{ж}}.$$

Обозначим постоянную для данного стагмометра величину $2\pi r$ через k . Тогда

$$\frac{V\rho_{\text{ж}}g}{n_{\text{ж}}} = k\sigma_{\text{ж}},$$

откуда

$$\sigma_{\text{ж}} = \frac{V\rho_{\text{ж}}g}{n_{\text{ж}}K}. \quad (46)$$

Для того чтобы исключить из расчетов трудно измеримые на опыте константы прибора V и k , проводят аналогичный опыт с дистиллированной водой. Учитывая найденное на опыте число капель воды $n_{\text{H}_2\text{O}}$ в объеме V , можно записать:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{V\rho_{\text{H}_2\text{O}}g}{n_{\text{H}_2\text{O}}k}.$$

Разделим почленно (46) на это уравнение:

$$\frac{\sigma_{\text{ж}}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho_{\text{ж}}n_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}n_{\text{ж}}},$$

откуда

$$\sigma_{\text{ж}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\rho_{\text{ж}}n_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}n_{\text{ж}}}, \quad (47)$$

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, $\rho_{\text{ж}}$ и $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ — табличные величины (для t° опыта); $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и $n_{\text{ж}}$ определяют экспериментально. Измерение поверхностного натяжения с помощью стагмометра иначе называют *методом счета капель*.

13. Вязкость жидкостей и газов.

Измерение вязкости.

Вязкостью, или *внутренним трением*, называется свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одних слоев относительно других.

Рассмотрим простейший случай ламинарного истечения жидкости по трубке, при котором все слои ее движутся параллельно друг другу (рис. 13). Условно разделим жидкость, протекающую по трубке, на ряд слоев и рассмотрим их движение. Слой жидкости 1, прилегающей к стенке трубки, смачивает ее и является неподвижным. Следующий за ним слой 2, перемещаясь, испытывает сопротивление неподвижного слоя 1. Между ними возникает трение. Чем ближе к оси трубки, тем скорость слоев становится большей 3. Слой 4, движущийся по оси трубки, обладает наибольшей скоростью. Таким образом, скорости

перемещения слоев жидкости при истечении ее по трубке распределяются по параболе.

Основной закон вязкого течения был установлен И.Ньютоном (1687):

$$F = \eta \frac{dv}{dx} S, \quad (48)$$

где F — сила трения в ньютонах, возникающая между двумя слоями жидкости площадью $S \text{ м}^2$; $\frac{dv}{dx}$ — градиент скорости течения (т. е. быстрота изменения скорости от слоя к слою); η — коэффициент пропорциональности, называемый *коэффициентом динамической вязкости* или *коэффициентом внутреннего трения*. Иногда его называют просто вязкостью. Если принять $S = 1 \text{ м}^2$ и $\frac{dv}{dx} = 1 \text{ м/с}$ на расстоянии между слоями в 1 м, тогда $F = \eta$. Следовательно, коэффициент η равен силе трения в ньютонах, которая возникает между слоями жидкости (газа) площадью 1 м^2 при градиенте скорости между ними $\frac{dv}{dx} = 1 \text{ м/с}$ на 1 м.

Из уравнения (48) найдем η и определим его размерность в системе единиц СИ:

$$\eta = \frac{F dx}{dv S} = \frac{\text{Нм}}{\text{м/с} \cdot \text{м}^2} = \frac{\text{Нс}}{\text{м}^2} = \text{Па} \cdot \text{с}^* \text{ (паскаль} \cdot \text{секунда)}.$$

Наряду с динамической вязкостью часто в расчетах используют величины *кинематической вязкости* ν :

$$\nu = \eta / \rho, \quad (49)$$

где ρ — плотность жидкости или газа. Размерность кинематической вязкости

$$\nu = \frac{\text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{кг}} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м/с}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{кг}} = \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

Вязкость жидкостей и газов зависит от их природы, температуры и давления. У газов вязкость невелика. Глицерин, касторовое масло, расплавленное стекло обладают большой вязкостью. Вода, бензол, метиловый спирт, диэтиловый эфир — жидкости с меньшей вязкостью. Ниже приводятся величины вязкости некоторых жидкостей при температуре 20°С :

Жидкость	$\eta \cdot 10^3, \text{ Па} \cdot \text{с}$
Глицерин	1499
Касторовое масло	986

* В системе единиц СГС размерность η г/см·с (пуаз); $1 \text{ пз} = 0,1 \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2 = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$; $0,01 \text{ пз}$ — сантипуаз (спз).

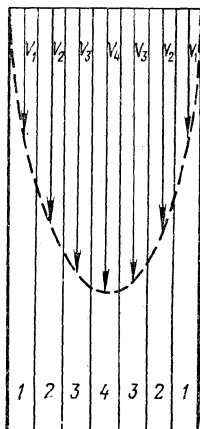


Рис. 13. Схема перемещения слоев жидкости при истечении

Вода	1,005
Бензол	0,65
Спирт метиловый	0,584
Диэтиловый эфир	0,243

Расплавленные металлы имеют вязкость того же порядка, что и обычные жидкости.

Величина, обратная вязкости, называется *текучестью* (ϕ , Па⁻¹ · с⁻¹):

$$\phi = 1/\eta.$$

Молекулярно-кинетическая теория объясняет вязкость движением и взаимодействием молекул. В газах расстояния между молекулами значительно больше радиуса действия молекулярных сил, поэтому вязкость газов определяется главным образом молекулярным движением. Между движущимися относительно друг друга слоями газа наблюдается постоянный обмен молекулами вследствие хаотического (теплого) движения. Переход молекул из одного слоя в соседний, движущийся с иной скоростью, приводит к переносу от слоя к слою определенного количества движения. В результате медленные слои ускоряются, а более быстрые замедляются. Работа внешней силы F , уравнивающей установившееся течение, полностью переходит в теплоту. Вязкость газов не зависит от их плотности (давления), так как при сжатии газа общее количество молекул, переходящих из слоя в слой, увеличивается, но зато каждая молекула менее глубоко проникает в соседний слой и переносит меньшее количество движения. Вязкость газов увеличивается при нагревании пропорционально \sqrt{T} (усиливается хаотическое движение молекул). Для очень разреженных газов понятие вязкости теряет смысл.

В жидкостях расстояния между молекулами значительно меньше, чем в газах. Поэтому вязкость обусловлена в первую очередь межмолекулярным взаимодействием, ограничивающим подвижность молекул. По этой причине с повышением температуры вязкость жидкостей резко снижается, а с повышением давления — возрастает. Особыми свойствами обладает жидкий гелий (изотоп ^4He) при температурах, близких к абсолютному нулю. Так, при 2,172 К он переходит в *сверхтекучее состояние*, в котором вязкость равна нулю. Вязкость жидкостей зависит от химической структуры их молекул. В гомологических рядах (насыщенные углеводороды, спирты, органические кислоты и т. д.) вязкость закономерно увеличивается с возрастанием молекулярной массы.

Две химически не взаимодействующие жидкости с различной вязкостью при смешении обладают средним значением вязкости. В случае химического взаимодействия вязкость может быть во много раз больше, чем у взятых жидкостей. На этом основано применение измеренных величин вязкости в методе *физико-химического анализа*.

Вязкость растворов зависит от концентрации растворенного вещества. У обычных (ньютоновских) жидкостей вязкость линейно растет с концентрацией.

Вязкость жидкостей и растворов определяют по времени истечения τ под давлением p объема жидкости v через капилляр радиуса r и длины l . Связь между этими величинами дается формулой Гагена — Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 p \tau}{8 v l}. \quad (50)$$

Время истечения τ (с) находят при помощи *вискозиметра*, простейший тип которого представлен на рис. 14. Он имеет вид U-образной трубки. В колене a имеется расширение C с двумя метками A и B , которое переходит в капилляр K . В колено b наливают некоторое количество исследуемой жидкости, а затем ее засасывают в колено a выше метки A . С помощью секундомера 3—4 раза определяют время истечения объема жидкости, заключенного между метками A и B . Находят среднюю величину $\tau_{ж}$ и рассчитывают абсолютное значение коэффициента вязкости жидкости $\eta_{ж}$, подставив все опытные величины и постоянные для данного прибора r , l , v , а также давление, под которым истекала жидкость, в уравнение (50).

Проще определять коэффициент вязкости по отношению к какой-либо эталонной жидкости, например по отношению к воде. Для этого после измерения $\tau_{ж}$ также находят время истечения дистиллированной воды в том же вискозиметре.

Применяя формулу (50) для исследуемой жидкости и воды, получим

$$\eta_{ж} = \frac{\pi r^4 p_{ж} \tau_{ж}}{8 v l} \quad (51)$$

и

$$\eta_{H_2O} = \frac{\pi r^4 p_{H_2O} \tau_{H_2O}}{8 v l}. \quad (52)$$

Делят (51) на (52):

$$\frac{\eta_{ж}}{\eta_{H_2O}} = \frac{p_{ж} \tau_{ж}}{p_{H_2O} \tau_{H_2O}}.$$

Поскольку обе жидкости протекают под давлением собственной тяжести, то отношение $p_{ж}/p_{H_2O}$ можно заменить отношением плотностей $\rho_{ж}/\rho_{H_2O}$; тогда

$$\frac{\eta_{ж}}{\eta_{H_2O}} = \frac{\rho_{ж} \tau_{ж}}{\rho_{H_2O} \tau_{H_2O}},$$

откуда

$$\eta_{ж} = \eta_{H_2O} \frac{\rho_{ж} \tau_{ж}}{\rho_{H_2O} \tau_{H_2O}}. \quad (53)$$

Величины $\tau_{ж}$, τ_{H_2O} , $\rho_{ж}$ определяют опытным путем при постоянной температуре; η_{H_2O} и ρ_{H_2O} для той же температуры находят из таблиц.

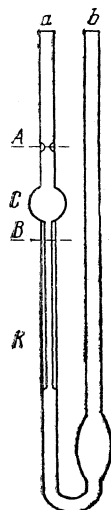


Рис. 14. Капиллярный вискозиметр

Для жидкостей с большой вязкостью (типа глицерина) измерение η производят по методу Стокса (*метод падающего шарика*). С этой целью исследуемую жидкость наливают в высокий цилиндр с двумя метками (верхней и нижней) на расстоянии l друг от друга и помещают в термостат. Осторожно опускают в жидкость небольшой металлический или стеклянный шарик радиуса r и секундомером определяют время падения шарика в вязкой среде (τ) при прохождении расстояния l от верхней до нижней метки на цилиндре. Вычисляют скорость падения шарика в жидкости: $u = l/\tau$.

Из формулы Стокса

$$u = \frac{2}{9} r^2 \frac{(\rho_{\text{шар}} - \rho_{\text{ж}}) g}{\eta_{\text{ж}}} \quad (54)$$

находят абсолютную вязкость жидкости $\eta_{\text{ж}}$:

$$\eta_{\text{ж}} = \frac{2}{9} \frac{(\rho_{\text{шар}} - \rho_{\text{ж}}) g}{u}, \quad (55)$$

где $\rho_{\text{шар}}$ и $\rho_{\text{ж}}$ — плотности вещества, из которого сделан шарик, и исследуемой жидкости; g — ускорение свободного падения.

Указанным методом можно измерять и относительную вязкость жидкости. Для этого производят измерения τ_1 и τ_2 у двух жидкостей; у одной из них известно абсолютное значение вязкости (например, η_2). Из формулы (55) следует:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_{\text{шар}} - \rho_1}{\rho_{\text{шар}} - \rho_2} \cdot \frac{u_2}{u_1} = \frac{\rho_{\text{шар}} - \rho_1}{\rho_{\text{шар}} - \rho_2} \cdot \frac{\tau_1}{\tau_2},$$

где ρ_1 и ρ_2 — плотности исследуемой и эталонной жидкостей.

Вязкость жидкостей и газов учитывается при многих технологических расчетах. От вязкости зависит скорость диффузии веществ в жидкой и газообразной средах, а следовательно, и скорость химических реакций. Вязкость определяет качество смазывающих материалов. Изготовление изделий из стекла ведут при определенной вязкости стекольной массы. Вязкость — важный технологический показатель при получении искусственных и синтетических волокон, при переработке пластических масс в изделия. Вязкость металлов и шлаков учитывается при проведении металлургических процессов. Химический состав шлаков подбирают с таким расчетом, чтобы они были мало вязкими, подвижными и легко удалялись из печей. Чем меньше вязкость металла, тем легче он разливается по формам при отливке.

Одним из факторов, определяющих скорость всплывания и перехода из стали в шлак неметаллических веществ, является вязкость расплавленной стали. Эту скорость определяют по формуле (54):

$$u = \frac{2}{9} r^2 \frac{(\rho_{\text{мет}} - \rho_{\text{шл}}) g}{\eta_{\text{ст}}}, \quad (56)$$

где r — радиус всплывающих частиц неметаллических веществ; $\rho_{\text{мет}}$, $\rho_{\text{шл}}$ — соответственно плотности металла и шлака ($\rho_{\text{мет}} > \rho_{\text{шл}}$); g — ускорение силы тяжести; $\eta_{\text{ст}}$ — вязкость жидкой стали.

Из формулы (56) видно, что скорость всплывания неметаллических веществ возрастает при увеличении размера частиц, уменьшении вязкости жидкого металла, увеличении разности между плотностями жидкого металла и шлака. Вязкость жидкой стали зависит от содержащихся в ней добавок. Хром, молибден, ванадий, алюминий повышают вязкость стали, а углерод, кремний, марганец, фосфор снижают ее. Для увеличения скорости всплывания частиц неметаллических примесей и перехода их в шлак желательно подбирать такие раскислители, которые дают продукты малой плотности, и создавать условия, обеспечивающие укрупнение частиц включений.

14. Испарение и кипение жидкостей

Испарение — это переход веществ из жидкого состояния в парообразное (газообразное). Испарение наблюдается при любых температурах и происходит с поверхности жидкости. Процесс испарения можно истолковать на основе кинетической теории. Молекулы жидкости, двигаясь по всевозможным направлениям, попадают в поверхностный слой. Некоторые из них, обладая достаточной кинетической энергией, преодолевают силу F , обуславливающую поверхностное натяжение (см. рис. 10), отрываются с поверхности жидкости и переходят в пространство над жидкостью, образуя пар. Одновременно с этим отдельные молекулы пара при приближении к поверхности могут быть снова втянуты в жидкость силами молекулярного притяжения (процесс конденсации пара). При равенстве числа испаряющихся и конденсирующихся молекул между паром и жидкостью наступает состояние динамического равновесия. Пар, находящийся в динамическом равновесии с жидкостью при заданной (постоянной) температуре, называется *насыщенным*. Давление, создаваемое этим паром, называется *давлением насыщенного пара* или *упругостью пара*. Давление, соответствующее насыщению, устанавливается через некоторое время, если жидкость поместить в закрытый сосуд и выдержать при постоянной температуре.

Давление насыщенного пара зависит от природы жидкости и температуры, но не зависит от количества взятой жидкости.

Легколетучими жидкостями являются диэтиловый эфир, ацетон, сероуглерод, метиловый спирт, бензол и др.

Давление насыщенного пара всех жидкостей возрастает при повышении температуры. На рис. 15 представлено изменение давления насыщенного пара у различных жидкостей с ростом температуры. Как видно из графика, при низких температурах упругость пара жидкостей невелика и не столь быстро растет с температурой; при высоких же температурах она возрастает резко. Наибольшего значения упругость пара достигает при критической температуре. Выше критической температуры говорить об упругости пара над жидкостью не имеет смысла, так как жидкость в этих условиях уже не существует. Следовательно, кривые упругости пара оканчиваются при критических температурах жидкостей.

В открытом сосуде, когда давление насыщенного в пузырьке пара достигает величины внешнего атмосферного давления, наблюдается

бурное испарение всех слоев жидкости, т. е. *кипение*. Температура, при которой это происходит, называется температурой кипения ($t_{\text{кип}}$) жидкости. В замкнутом объеме жидкость закипает тогда, когда давление в пузырьке пара будет равно давлению над поверхностью жидкости. При понижении внешнего давления снижается температура кипения жидкости, а при повышении давления она возрастает.

Нормальной называется температура кипения при нормальном атмосферном давлении (101 325 Па). Такие температуры обычно приводятся в справочных таблицах.

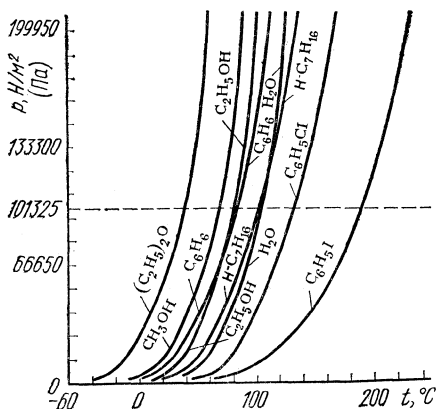


Рис. 15. Кривые давления насыщенного пара жидкостей

Понижение $t_{\text{кип}}$ жидкости лежит в основе процесса перегонки при пониженном давлении (в вакууме). При этом жидкость кипит и перегоняется в условиях более низких температур, затрата тепла на испарение снижается, не происходит термического разложения молекул перегоняемой жидкости. Испарение жидкостей под вакуумом часто применяется в технике (в сахарной промышленности, при производстве каустической соды и в других случаях). Водяной пар с температурой выше 100°C получают

при испарении воды под повышенным давлением. Поскольку молекулы в парах обладают большим запасом кинетической энергии, чем молекулы внутри жидкости, то процесс испарения всегда происходит с затратой энергии, а конденсация этого же количества паров в соответствии с законом сохранения энергии сопровождается выделением такого же количества энергии.

Мольной (киломольной) теплотой испарения $L_{\text{исп}}$ называется количество теплоты, необходимое для испарения одного моля (киломоля) жидкости в условиях изотермического ($t = \text{const}$) равновесия ее со своим паром.

Удельной теплотой испарения $l_{\text{исп}}$ называется количество теплоты (Дж, кДж), необходимое для испарения 1 кг жидкости в условиях изотермического равновесия с паром.

Согласно *правилу Труттона* мольная (киломольная) теплота испарения при температуре кипения под атмосферным давлением $L_{\text{исп}}$ у многих жидкостей оказывается прямо пропорциональной их температуре кипения $T_{\text{кип}}$ в градусах абсолютной шкалы:

$$L_{\text{исп}} = K_{\text{кип}} T_{\text{кип}}, \quad (57)$$

где $K_{\text{кип}}$ — коэффициент пропорциональности, равный у большинства неассоциированных жидкостей 88—94 Дж/(моль · К). $L_{\text{исп}}$ выражается в джоулях на моль или килоджоулях на киломоль.

Уравнение (57) позволяет очень просто приближенно оценивать молярные (киломолярные) теплоты испарения при температуре их кипения.

Теплота испарения жидкостей зависит от температуры. С повышением температуры теплота испарения становится меньше, так как при этом уменьшается проявление сил межмолекулярного притяжения. При критической температуре теплота испарения равна нулю. Теплоты испарения и конденсации жидкостей приходится учитывать при расчетах обогрева или охлаждения производственной аппаратуры.

В. ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ

15. Признаки твердого состояния

Твердые вещества обладают устойчивой формой и стремятся сохранить ее под действием деформирующих сил. Газы и жидкости такой способностью не обладают.

Однако наличие определенной формы не является основным признаком твердого состояния. Известно много веществ, которые, хотя и обладают формой, но по ряду свойств сходны с жидкостями. К таким веществам, например, относятся стекло, янтарь, воск, канифоль, смолы и др. Указанные вещества не имеют постоянной температуры плавления, при которой большинство свойств, включая и вязкость, изменяются резким скачком. Они размягчаются в определенном интервале температур и постепенно, уменьшая свою вязкость, переходят в жидкотекучее состояние. При охлаждении этих расплавов можно наблюдать постепенное нарастание вязкости, приводящее в конечном итоге к потере текучести, но кристаллическая структура так и не образуется. Затвердевшее стекло и подобные ему вещества рассматривают как переохлажденные жидкости.

Характерный признак твердых веществ — это геометрически правильное чередование частиц в пространстве, т. е. наличие у них *пространственной критической решетки (дальний порядок)*. Этот основной признак определяет особенности твердых (кристаллических) веществ: 1) резко выраженные температуры плавления; 2) правильность внешних геометрических форм; 3) *анизотропность* свойств.

Анизотропия — явление, наблюдаемое в кристаллах, заключается в том, что физические свойства (механические, оптические, электрические) различны по разным направлениям. Ни газы, ни жидкости в обычных условиях этой особенностью не обладают. Они *изотропны*. Их свойства так же, как и свойства стеклообразных веществ, одинаковы в любом направлении. У кристаллов многие свойства (теплопроводность, показатель преломления, электропроводность, механическая прочность, скорость роста кристаллов, скорость растворения и др.) при измерении их в различных направлениях оказываются неодинаковыми. Например, слюда легко разделяется на пластинки только в одном направлении (параллельно ее поверхности). В других направлениях для разрушения слюды требуются значительные усилия.

В настоящее время внутренняя структура кристаллов успешно изучается с помощью рентгеновского и электронного анализов.

Большинство природных и технических твердых материалов являются поликристаллическими. Они состоят из множества беспорядочно ориентированных и сросшихся друг с другом кристаллов. Замечательными оптическими и электрическими свойствами обладают чистые или с добавкой небольшого количества примесей одиночные кристаллы (*монокристаллы*). Их получают и очищают методом многократной кристаллизации из расплава путем последовательного расплавления кристалла и вытягивания из расплава нового монокристалла.

Глубокая очистка веществ достигается методом зонной плавки.

Пьезо- и сегнетоэлектрические кристаллы (кварц, сегнетова соль) применяются в радиоэлектронике. Кристаллы полупроводников (кремния, германия и др.) с успехом используются в радиотехнических и счетно-решающих устройствах.

Для квантовой электроники исключительное значение имеют кристаллы рубина, иттриево-алюминиевого граната (лазерные устройства). Призмы, изготовленные из кварца, каменной соли, флюорита, фтористого лития и других веществ, используются в спектроскопии. Кристаллы прозрачного природного исландского шпата применяются для изготовления поляризаторов, являющихся важной составной частью минералогических микроскопов, поляриметров.

16. Плавление и отвердевание веществ

При постепенном охлаждении жидкостей скорость движения частиц уменьшается. Наконец, при некоторой температуре, характерной для каждого вещества, частицы вообще теряют свободу передвижения,

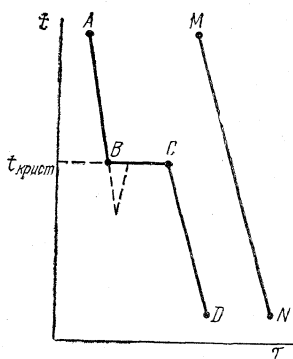


Рис. 16. Кривые охлаждения жидкостей

располагаются в определенном порядке, образуя пространственную кристаллическую решетку. Жидкость затвердевает. Частицы в твердом веществе не закреплены жестко; находясь в узлах кристаллической решетки, они испытывают тепловые колебательные движения.

Если проследить за изменением температуры по мере охлаждения жидкости и нанести полученные данные на график в координатах температура — время, то получим характерную для кристаллизующихся веществ *кривую охлаждения* (рис. 16).

Первоначально температура жидкости плавно снижается. При температуре, соответствующей точке B ($t_{\text{крис}}$), в жидкости появляются первые кристаллы, и затем происходит полное затвердевание жидкости. При этом вследствие выделения энергии образования кристаллической решетки (скрытой теплоты кристаллизации), несмотря на дальнейшее охлаждение, температура некоторое время будет оставаться постоянной (линия BC).

После прекращения процесса кристаллизации наблюдается равномерное понижение температуры (охлаждение твердого вещества — линия CD).

Если закристаллизовавшееся вещество подвергнуть нагреванию, то будут наблюдаться те же явления, только в обратном порядке. При достижении температуры, соответствующей точке C , начнется плавление, т. е. переход вещества из твердого в жидкое состояние. Температура плавления при этом поддерживается на одном уровне, несмотря на продолжающееся нагревание, так как подводимая энергия расходуется на разрушение кристаллической решетки (скрытая теплота плавления).

Температура плавления и температура кристаллизации у одного и того же вещества одинаковы и, следовательно, кривые охлаждения и нагревания совпадают в своей средней части BC . Например, $t_{пл}$ кристаллического нафталина 81°C , $t_{крист}$ нафталина из жидкого расплава — 81°C . Иногда вид кривой охлаждения искажается. Причиной этого является *переохлаждение* жидкости. Если охлаждение проходит быстро, то температуру можно понизить несколько ниже точки B ; кристаллы в жидкости при этом не появятся, и жидкость будет находиться в неустойчивом переохлажденном состоянии. Кристаллизация наступает быстро при внесении кристалла данного вещества («затравки») или при сильном механическом встряхивании. Температура вследствие этого резко повышается до $t_{крист}$ и некоторое время находится на этом уровне до прекращения процесса кристаллизации, а затем снова понижается. На рис. 16 переохлажденное состояние жидкости показано пунктиром. У аморфных (стекловидных) веществ кристаллическая структура при затвердевании не образуется, и характерная температурная остановка BC на кривых охлаждения отсутствует. У таких веществ по мере охлаждения наблюдается равномерный спад температуры (линия MN).

17. Основные типы кристаллических решеток

Изучая геометрические формы кристаллов, ученые уже давно высказывали мысль о том, что правильная форма кристаллов является следствием закономерного расположения частиц в пространстве. Однако экспериментально доказать это удалось сравнительно недавно — после открытия рентгеновских лучей.

В настоящее время хорошо изучено 230 различных геометрических типов кристаллических решеток и их комбинаций, которые разбиваются на 32 класса и 7 систем. В основе каждой системы лежит *элементарная кристаллическая ячейка*, последовательное и многократное повторение которой в объеме образует пространственную кристаллическую решетку. Формы кристалла в целом зависят от того, по какому закону построена элементарная ячейка.

По характеру структурных частиц и природе действующих между ними сил различают 4 типа кристаллических решеток: *ионные*, *атомные*, *молекулярные* и *металлические*. В *ионных решетках* закономерно чередуются в пространстве разноименно заряженные ионы. При-

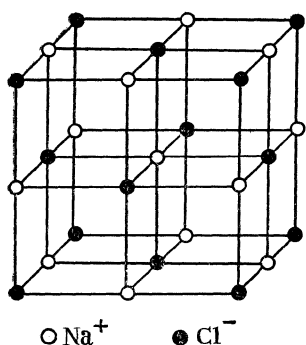


Рис. 17. Схема строения кристаллической решетки NaCl

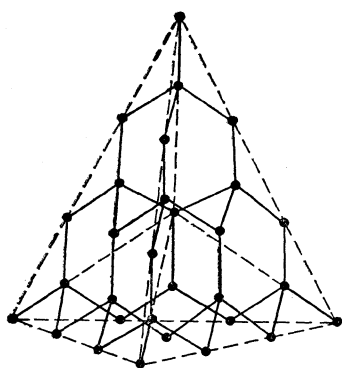


Рис. 18. Схема строения кристаллической решетки алмаза

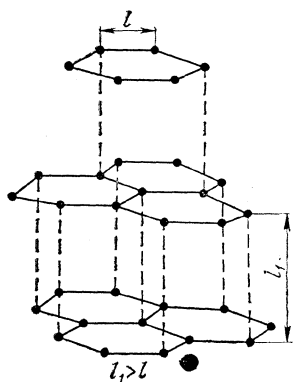


Рис. 19. Схема строения кристаллической решетки графита

мером такой решетки может служить решетка NaCl (рис. 17). Элементарной ячейкой в данном случае является куб, содержащий 4 иона Na^+ и 4 иона Cl^- . Между противоположно заряженными ионами в решетке действуют электростатические силы притяжения. В объеме кристалла каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора и, наоборот, каждый ион хлора — шестью ионами натрия. По этой причине силы притяжения преобладают над силами отталкивания, чем и объясняется значительная прочность ионных решеток. О прочности их свидетельствуют высокие температуры плавления и малая летучесть ионных соединений. Ионные решетки имеются у солей KF , KCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 и др.

В *атомных решетках* определенным образом располагаются атомы, связанные между собой ковалентной связью. Такие решетки наблюдаются у простых веществ — алмаза, графита, серы, фосфора и др. В кристаллической решетке алмаза (рис. 18) элементарной ячейкой является тетраэдр, в центре которого находится атом углерода, связанный с четырьмя углеродными атомами, расположенными в углах тетраэдра. Расстояния между всеми углеродными атомами в решетке алмаза одинаковы, чем и объясняется большая твердость и прочность алмаза.

Решетка графита (рис. 19) имеет слоистое строение. Здесь расстояния между углеродными атомами в параллельных плоскостях l_1 больше, чем расстояния в одной плоскости l . Поэтому разрушение решетки легче происходит по параллельным плоскостям. С этим связаны способность графита оставлять след на бумаге (отслаивание чешуек) и применение графита в качестве смазывающего материала. Как видно на примере алмаза и графита, различие в строении кристаллических решеток оказывает сильное влияние на физические свойства одного и того же вещества.

В *молекулярных решетках* в пространстве закономерно чередуются нейтральные молекулы вещества, между которыми действуют сравнительно слабые силы межмолекулярного притяжения. Эти решетки характерны для многих органических веществ — бензола, нафталина, сахарозы, глюкозы, мочевины и др. Температуры плавления таких веществ, как правило, низкие, летучесть их выше, чем у соединений с ионными решетками. Все это указывает на малую прочность молекулярных решеток.

Кристаллическую решетку металлов составляют положительно заряженные ионы, закономерно расположенные в пространстве. Между положительными ионами решетки по всевозможным направлениям перемещаются слабо связанные с ионами металла электроны, образующие «электронный газ». Наличием в решетках свободных или слабо связанных электронов обусловлены такие свойства металлов, как хорошая электрическая проводимость, явление фотоэффекта, легкость потери электронов атомами металлов при химических реакциях и др. Металлическая связь осуществляется взаимодействием положительно заряженных ионов металла с электронами, непрерывно переходящими от одного иона к другому. Металлическая связь прочная. Вещества с такой связью в большинстве случаев имеют высокие температуры плавления и обладают малой летучестью.

Кроме четырех описанных типов кристаллических решеток известны многочисленные промежуточные состояния, которые рассматриваться не будут.

18. Давление пара над твердыми веществами

Как уже указывалось, частицы в кристаллической решетке испытывают колебательное (тепловое) движение около некоторого среднего положения. В результате этого движения отдельные частицы выходят за пределы твердого тела и образуют над ним пар. Явление испарения твердых веществ можно часто наблюдать при комнатной или даже более низких температурах, например испарение нафталина, испарение льда в зимних условиях (высыхание белья на морозе). Переход твердого вещества в парообразное состояние, минуя жидкое состояние, называется *возгонкой* или *сублимацией*. Под теплотой сублимации понимают ту энергию, которую необходимо затратить для удаления частиц из пространственной кристаллической решетки на бесконечно большое расстояние (выражают в килоджоулях на моль).

Давление пара над твердыми веществами ничтожно мало, так как только немногие частицы обладают необходимой кинетической энергией для преодоления сил, действующих в кристаллической решетке. С повышением температуры давление пара над твердыми веществами повышается вследствие увеличения энергии колебательного движения частиц.

19. Понятие о природе межмолекулярных сил взаимодействия

Между незаряженными атомами и молекулами веществ действуют небольшие по величине силы взаимного притяжения. Их называют *ван-дер-ваальсовыми силами*. Название это возникло в связи с тем, что постоянная a в уравнении Ван-дер-Ваальса (32) выражает добавочное внутреннее давление в газе, определяемое силами притяжения между молекулами. В наибольшей степени эти силы проявляются у жидких и твердых веществ.

Межмолекулярные (межатомные) силы притяжения действуют на весьма близких расстояниях (порядка 10^{-10} — 10^{-9} м) и не обладают способностью насыщаться, как это свойственно химическим (валентным) силам. С проявлением этих сил приходится считаться при изучении таких явлений, как возникновение поверхностного натяжения у жидкостей, растворения, сольватации молекул в растворах адсорбции, процесса коагуляции, испарения и конденсации и др. В общем случае энергия межмолекулярного притяжения состоит из трех слагаемых: *ориентационного*, *индукционного* и *дисперсионного* взаимодействий.

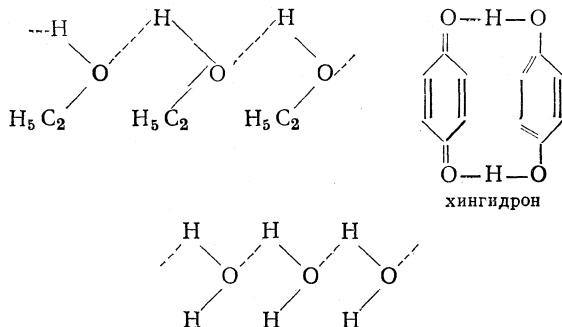
Преобладающая роль того или иного слагаемого зависит от строения молекулы (атома). *Ориентационное* взаимодействие возникает при наличии постоянной асимметрии в распределении электрических зарядов, т. е. у полярных молекул (например, у молекул воды). При этом диполи притягиваются друг к другу своими противоположно заряженными концами. Этой взаимной ориентации молекул препятствует тепловое движение.

Полярные молекулы взаимно притягиваются также вследствие *индукционного* взаимодействия. Постоянный диполь молекулы создает в соседней молекуле индуцированный диполь и притягивает его. Энергия такого притяжения не зависит от температуры. При комнатной температуре преобладает ориентационный эффект, при больших температурах — индукционный.

Опыт показывает, что у всех молекул с ковалентными связями, а также атомов инертных газов имеется некоторая постоянная асимметрия в расположении электрических зарядов в частице. Она возникает в результате движения электронов в атомах и колебательного движения ядер. Это вызывает попеременное появление и исчезновение диполей. Атом является как бы мгновенным диполем, который непрерывно изменяется как по величине, так и по направлению. Атомы как мгновенные диполи, сближаясь, взаимодействуют друг с другом. Силы притяжения, непрерывно действующие между атомами и молекулами, обусловленные появлением мгновенных диполей, называются *дисперсионными*.

Некоторые молекулы, содержащие атом водорода, соединенный с сильно электроотрицательными элементами, имеющими малые атомные радиусы (F, O, S, N и др.), способны образовывать так называемую *водородную связь*. Возникновение водородной связи объясняется особым строением атома водорода, имеющего всего один электрон. При потере

его у атома водорода остается только ядро — протон, размер которого в тысячи раз меньше ионов других элементов. Протон притягивается электронными оболочками электроотрицательных атомов в соседней молекуле (иногда даже внедряется в них). Вследствие этого возникает дополнительная связь, получившая название водородной. Водородная связь проявляется во всех трех агрегатных состояниях вещества. Она может возникать как между однородными, так и между разнородными молекулами. Водородную связь условно обозначают пунктиром. Например, $\text{H} \cdots \text{F} \cdots \text{H} \rightarrow \text{F}$ (\rightarrow — полярная связь)



Множество водородных связей наблюдается внутри белковых молекул, крахмала и в других сложных молекулах. Водородная связь менее прочна, чем другие виды химической связи. Наличие водородных связей между молекулами замедляет скорость химического взаимодействия, повышает теплоты испарения и снижает давление пара. Детально изучил водородную связь М. А. Ильинский (1887).

Вопросы для повторения

1. Какие агрегатные состояния вещества в настоящее время хорошо изучены? Охарактеризуйте их.
2. Что такое плазма? Каковы ее характерные свойства, применение?
3. Что называется идеальным и реальным газом? При каких условиях свойства идеального и реального газов становятся близкими?
4. Сформулируйте положения и напишите основное уравнение молекулярно-кинетической теории газов.
5. Каким законам подчиняются идеальные газы и газовые смеси (дайте формулировки, математические записи и графическое истолкование законов)?
6. Напишите уравнения состояния идеального и реального газов. Объясните физический смысл поправок, введенных в уравнение Ван-дер-Ваальса.
7. Охарактеризуйте критическое состояние вещества. Приведите все известные определения критической температуры.
8. Как возникает поверхностное натяжение у жидкостей и какие факторы влияют на его величину?
9. Каковы причины возникновения внутреннего трения (вязкости) у жидкостей? Принципы определения величин вязкости жидкостей.
10. Объясните на основе молекулярно-кинетической теории сущность процессов испарения, конденсации, кипения.
11. Какие явления наблюдаются при охлаждении жидкостей и нагревании твердых тел?
12. Охарактеризуйте основные типы кристаллических решеток.

Глава II

ПЕРВЫЙ ЗАКОН (НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕРМОХИМИЯ



20. Термодинамика. Основные понятия

Термодинамика — наука, изучающая превращения различных форм энергии друг в друга и устанавливающая законы этих превращений. Как самостоятельная дисциплина термодинамика возникла в середине XIX в. на основе изучения работы паровых машин.

В дальнейшем круг вопросов, изучаемых термодинамикой, значительно расширился. В настоящее время термодинамика рассматривает большое количество физических и химических явлений, сопровождающихся энергетическими эффектами. На основе законов термодинамики изучаются, например, работа холодильных машин, процессы в компрессорах, двигателях внутреннего сгорания, реактивных двигателях, процессы при электролизе, работе гальванических элементов, при проведении различных химических реакций. Широко применяемые в настоящее время исследования методами термодинамики позволяют не только рассчитывать энергетические балансы, но также определять, в каком направлении и до какого предела могут протекать процессы при заданных условиях. Термодинамика рассматривает, главным образом, соотношения между теплотой и работой. Понятие теплоты и работы справедливо только для тел, состоящих из множества молекул. Для одной молекулы или для совокупности немногих молекул понятия теплоты и работы теряют смысл. Поэтому термодинамика рассматривает лишь тела, состоящие из большого числа молекул, так называемые *макроскопические системы*, при этом не принимаются во внимание поведение и свойства отдельных молекул.

Термодинамический метод исследования базируется на опытных данных, оперирует макроскопическими понятиями и представлениями и не рассматривает молекулярное строение вещества. В этом заключается некоторая односторонность термодинамического подхода к изучению процессов и явлений, так как физическое содержание их нередко остается нераскрытым.

Термодинамика базируется на двух основных законах, именуемых первым и вторым законами (началами) термодинамики. Оба закона

(начала) являются результатом обобщения человеческого опыта, практики. Данные, получаемые методами термодинамического исследования, являются исключительно достоверными, поскольку они опираются на основные законы природы о сохранении и преобразовании энергии. Термодинамика включает в себя:

1) *общую, или физическую, термодинамику*, изучающую наиболее общие законы превращения энергии;

2) *техническую термодинамику*, рассматривающую взаимопревращения теплоты и механической работы, происходящие в тепловых машинах;

3) *химическую термодинамику*, изучающую превращения различных видов энергии при химических реакциях, процессах растворения, испарения, кристаллизации, адсорбции и др. Химическая термодинамика использует положения и выводы общей термодинамики.

Для успешного изучения вопросов, относящихся к термодинамике, необходимо уточнить некоторые понятия, термины и величины.

Система — тело или группа тел, находящихся во взаимодействии и мысленно обособляемых от окружающей среды.

Гомогенная (однородная) система не имеет внутри поверхностей раздела, отделяющих отдельные ее части (фазы), различающиеся по физико-химическим свойствам.

Системы, внутри которых такие поверхности раздела имеются, называются *гетерогенными (неоднородными)*. *Изолированная система* — это система, лишенная возможности обмена веществом или энергией с окружающей средой и имеющая постоянный объем.

Совокупность всех физических и химических свойств системы называется ее *состоянием*. Термодинамические функции, значение которых зависит только от состояния системы, называются *функциями состояния*. Их изменение в том или ином процессе зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от пути перехода (например, внутренняя энергия U , энтальпия i и др.).

Процесс — переход системы из одного состояния в другое. При этом происходит изменение всех термодинамических функций состояния. Процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого начального состояния и претерпев ряд изменений, возвращается тем или иным путем в исходное состояние, называется *круговым процессом* или *циклом*. В таком процессе, очевидно, изменение функций состояния равно нулю. Не все термодинамические функции являются функциями состояния. Например, количество теплоты Q , выделяемой или поглощаемой системой, и количество работы A , совершаемой системой, зависят не только от начального и конечного состояний системы, но и от того, как, каким путем происходил переход от одного состояния к другому. Это функции процессов. В термодинамике теплоту, поглощаемую системой, пишут со знаком плюс, а выделяемую — со знаком минус (в термохимии принята противоположная система знаков) (см. § 24). Работа A — одна из форм передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой работа выполняет-

ся. Ее выражают в джоулях (Дж) или килоджоулях (кДж) и считают положительной, если она совершается системой над окружающей средой или над другой системой, и отрицательной, если внешние силы совершают работу над системой.

21. Теплоемкость веществ

Под *теплоемкостью* понимают способность веществ поглощать теплоту при нагревании. У различных веществ она неодинакова. Так, например, опытным путем можно установить, что при нагревании равных количеств меди и воды до одной и той же температуры вода по сравнению с медью поглотит больше теплоты. Следовательно, теплоемкость воды больше, чем у меди.

Различают удельную (массовую) c , килоатомную C_A и киломолярную C_M теплоемкости.

Удельной (массовой) теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг вещества на 1° , Дж/ (кг · К).

Киломолярной теплоемкостью называется количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кмоль вещества на 1° , Дж/ (кмоль · К).

Килоатомная теплоемкость — количество теплоты, расходуемое для нагревания 1 кг-атом вещества на 1° , Дж/ (кг-атом · К). Иногда теплоемкость газов относят к единице объема (м^3) — объемная (c') теплоемкость, Дж/ ($\text{м}^3 \cdot \text{К}$).

Все перечисленные виды теплоемкости связаны между собой следующими соотношениями:

$$C_M = cM, \quad (58)$$

$$C_A = cA, \quad (59)$$

$$c' = C_M/22,4, \quad (60)$$

$$c' = c\rho, \quad (61)$$

где M и A — килограмм-молекулярная и килограмм-атомная масса вещества; ρ — плотность газа, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Величины теплоемкостей зависят от физических свойств газа, строения его молекул, состояния, температуры и от характера процесса изменения состояния. В каждом процессе теплоемкости газов даже при одинаковых значениях температуры будут различны.

Рассмотрим теплоемкости газов в процессах, протекающих при постоянном давлении, — *изобарную* (C_p ; c_p) и при постоянном объеме — *изохорную* (C_v , c_v).

Установлено, что $C_p > C_v$ и $c_p > c_v$, так как при нагревании газа при $v = \text{const}$ энергия затрачивается только на повышение температуры на 1° , а при $p = \text{const}$ — на повышение температуры на 1° и на работу расширения газа. Для 1 кмоль идеального газа при нагревании его на 1° в изобарных условиях эта работа численно равна молярной газовой постоянной (см. § 23). Таким образом, $C_p = C_v + R$, а

$$C_p - C_v = R \quad (62)$$

и

$$c_p - c_v = R', \quad (63)$$

где R' — значение удельной газовой постоянной, отнесенное к 1 кг газа;

$$R' = R/M. \quad (64)$$

В отличие от молярной газовой постоянной R у различных газов не является постоянной величиной, так как молекулярная масса каждого газа неодинакова.

Соотношение (63) впервые было выведено немецким ученым Мейером (*уравнение Мейера*). Его можно применить для киломолярной (62), а также для объемной теплоемкости:

$$c'_p - c'_v = \frac{C_p - C_v}{22,4} = \frac{8,314}{22,4} = 0,371 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{К}).$$

Для идеальных газов разность $C_p - C_v = 8314,3 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \times \text{К}) \approx 8,3 \text{ кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$, т. е. у всех идеальных газов одинакова. У реальных газов она несколько превышает величину R , что в приближенных расчетах можно не принимать во внимание.

При исследовании термодинамических процессов часто приходится учитывать величину отношения $\frac{C_p}{C_v}$:

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{Mc_p}{Mc_v} = \frac{c_p}{c_v} = k. \quad (65)$$

Постоянная k называется *коэффициентом Пуассона* или *показателем адиабаты* (см. § 23). Коэффициент k зависит от строения молекул. Так, для одноатомных газов $k = 1,67$; для двухатомных $k = 1,4$, а для трехатомных и многоатомных $k = 1,285$.

Согласно (62) $C_p = C_v + R$, а

$$\frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \quad \text{и} \quad k = 1 + \frac{R}{C_v}. \quad (66)$$

Так как C_v растет с температурой, то, следовательно, коэффициент Пуассона при этом уменьшается.

Для жидкостей изохорная и изобарная теплоемкости примерно одинаковы. Таким образом, теплоемкость жидкостей практически не зависит от давления. У твердых веществ, обладающих небольшим коэффициентом теплового расширения, можно также принять $C_p = C_v$.

Теплоемкость веществ (особенно газов) растет с повышением температуры (исключение составляют только одноатомные газы, теплоемкость которых не изменяется с температурой).

Теплоемкость твердых веществ при низких температурах, близких к абсолютному нулю, резко падает и стремится к нулю. При высоких температурах теплоемкость твердых веществ почти не изменяется. Теплоемкость жидкостей практически не изменяется при изменении температуры (в тех пределах, в которых существует жидкость при обычных давлениях).

Различают *истинную теплоемкость* (C), т. е. теплоемкость вещества при заданной температуре, и *среднюю теплоемкость* (\bar{C}) — теплоем-

кость в интервале температур. Опытным путем обычно находят среднее значение теплоемкости в интервале температур от T_1 до T_2 . Допустим, что для нагревания 1 кмоль вещества от T_1 до T_2 потребовалась теплота Q . Тогда средняя (киломолярная) теплоемкость равна

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (67)$$

Среднюю теплоемкость газов чаще всего используют в расчетах, особенно значения (\bar{C}_p, \bar{c}_p) , поскольку большинство технологических процессов протекает при постоянном давлении. В таблицах эти величины приводятся с указанием определенного интервала температур. Значения средних теплоемкостей нужно брать только для того предела температур, который указан в таблице.

Истинная теплоемкость (C, c) является пределом значения средней теплоемкости, когда разность температур $T_2 - T_1 = \Delta T$ стремится к нулю, а T_2 приближается к T_1 :

$$C = \lim \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (68)$$

Следовательно, значение истинной теплоемкости при заданной температуре T_1 есть первая производная от количества теплоты по температуре.

Опытным путем установлено, что для газообразных и твердых веществ зависимость теплоемкости от температуры обычно описывается одним из следующих уравнений:

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots \quad (69)$$

или

$$C = a_0 + a_1 T + a'_2 T^{-2} + \dots, \quad (70)$$

где C — истинная киломолярная теплоемкость; T — температура по абсолютной шкале, К; a_0, a_1, a_2, a'_2 — постоянные для каждого вещества коэффициенты, которые находят опытным путем.

Выражения (69), (70) справедливы лишь в определенном интервале температур. При низких температурах (значительно ниже 273 К) они становятся непригодными.

Соотношение между средней и истинной теплоемкостями можно показать графически (рис. 20). На рис. 20 нагревание 1 кмоль вещества характеризуется кривой $Q = f(T)$. Для нагревания 1 кмоль от T_1 до T_2 затрачивается теплота ΔQ . Из треугольника ABC следует, что

$$\bar{C} = \frac{\Delta Q}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \operatorname{tg} \alpha,$$

где α — угол наклона секущей, проведенной через конечные точки кривой процесса нагревания и осью абсцисс.

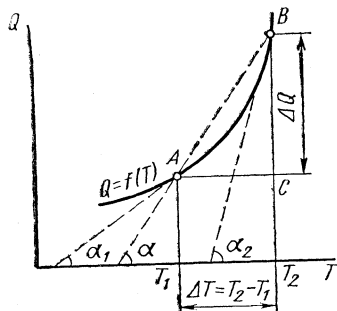


Рис. 20. Соотношение между истинной и средней теплоемкостями

Если приближать точку B к точке A (процесс охлаждения) по кривой AB , треугольник ABC будет деформироваться. В пределе получим

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} = \operatorname{tg} \alpha_1 = C_1,$$

где C_1 — истинная (киломолярная) теплоемкость при T_1 , представляющая собой первую производную от количества теплоты по температуре и графически соответствующая тангенсу угла наклона касательной к кривой в точке A с осью абсцисс.

Аналогично, перемещая точку A в точку B по кривой (случай нагревания), можно получить другую истинную (киломолярную) теплоемкость при T_2 (C_2), графически характеризующуюся $\operatorname{tg} \alpha_2$:

$$C_2 = \frac{\delta Q}{dT} = \operatorname{tg} \alpha_2.$$

Из графика видно, что $C_2 > \bar{C} > C_1$ и $\operatorname{tg} \alpha_2 > \operatorname{tg} \alpha > \operatorname{tg} \alpha_1$. При незначительном изменении температуры зависимость $Q = f(T)$ является почти линейной, и тогда среднюю теплоемкость можно рассчитать как истинную теплоемкость при $T_{\text{ср}}$:

$$T_{\text{ср}} = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

или как среднее значение истинных теплоемкостей в начале и в конце процесса.

Найдем связь между средней и истинной теплоемкостями для интервала температур от T_1 до T_2 . Согласно (67) количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кмоль вещества от T_1 до T_2 , равно

$$Q = \bar{C} (T_2 - T_1).$$

Это же количество теплоты Q в тех же пределах температур можно найти интегрированием (68):

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT.$$

Допустим, что зависимость истинной теплоемкости от температуры выражается степенным рядом (69). Тогда $Q = \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 T + a_2 T^2) dT$.

Так как теплоты в этих двух случаях одинаковы, то

$$\bar{C} (T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 T + a_2 T^2) dT.$$

Тогда

$$\bar{C} = a_0 + \frac{a_1}{2} (T_2 + T_1) + \frac{a_2}{3} (T_2^2 + T_2 T_1 + T_1^2). \quad (71)$$

При интегрировании с учетом (70) получим

$$\bar{C} = a_0 + \frac{a_1}{2} (T_2 + T_1) + \frac{a_2'}{T_2 T_1}. \quad (72)$$

Для нахождения истинной теплоемкости из средней в пределах температур от 0° до T необходимо среднюю теплоемкость умножить на T и продифференцировать по T :

$$C = \frac{d}{dT} (\bar{C}T). \quad (73)$$

Температуру можно выражать и в градусах Цельсия:

$$C = \frac{d}{dt} (\bar{C}t). \quad (74)$$

Теплоемкость смесей (при условии, что между их составными частями не происходит химического взаимодействия) подсчитывают по правилу смешения (43):

$$c = \frac{1}{100} (ac_1 + bc_2 + \dots) \quad (75)$$

и

$$C = \frac{1}{100} (a' C_1 + b' C_2 + \dots), \quad (76)$$

где a, b, \dots — содержание веществ в смеси, вес. %; a', b' — содержание веществ в смеси, мольн. % (для газов, объемн. %); c_1, c_2, \dots — удельные теплоемкости веществ; C_1, C_2, \dots — мольные теплоемкости веществ, входящих в смесь.

Пользуясь формулами (75) и (76), можно подсчитывать все виды теплоемкостей газовых смесей, технических продуктов, суспензий, эмульсий и т. п. Теплоемкость растворов, как правило, с повышением концентрации уменьшается. Подобно газовым смесям теплоемкость растворов при концентрации до 40—50% можно с достаточной точностью рассчитывать по правилу смешения. Для водных растворов кислот и щелочей подсчет теплоемкостей по правилу смешения проводят только при незначительных концентрациях (в воде эти вещества претерпевают глубокие физико-химические изменения).

Для твердых веществ значения теплоемкостей берут из таблиц, которые составлены на основе опытных данных. Иногда их рассчитывают теоретически путем суммирования теплоемкостей элементов, образующих данное соединение:

$$C_{\text{ТВ}} = \sum n C_{\text{эл}}, \quad (77)$$

где n — доля элемента в составе соединения; $C_{\text{эл}}$ — теплоемкость соответствующего элемента, входящего в состав соединения.

Формулу (77) используют также для вычисления теплоемкостей сплавов.

22. Первый закон (начало) термодинамики. Внутренняя энергия системы

Первый закон (начало) термодинамики является количественной формулировкой закона сохранения энергии в применении к процессам, связанным с превращениями теплоты и работы. Закон сохранения энер-

гии в самом общем виде был сформулирован М. В. Ломоносовым (1748). Свое дальнейшее развитие данный закон получил в XIX столетии в работах Р. Майера, Г. Гельмгольца, Д. Джоуля. Закон сохранения энергии утверждает:

«во всех явлениях природы энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего; она может только превращаться из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях».

Первый закон имеет несколько формулировок, но все они выражают одну и ту же суть: неуничтожимость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга.

«Вечный двигатель первого рода невозможен, т. е. невозможно создать такую машину, которая производила бы работу без подведения энергии извне».

«В изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная».

В каждом теле в скрытом виде заключена энергия, которая зависит от его внутреннего состояния. Это внутренняя энергия U , которая в общем случае представляет собой полный запас энергии тела. Эту энергию можно представить в виде суммы отдельных составляющих: 1) энергии поступательного движения молекул; 2) энергии вращательных движений молекул; 3) энергии внутримолекулярных колебаний атомов; 4) энергии взаимодействия электронов с ядром; 5) внутренней ядерной энергии; 6) энергии взаимодействия молекул (потенциальная энергия).

В технической термодинамике под внутренней энергией понимают сумму энергий движения молекул (поступательного и вращательного), энергии колебаний атомов внутри молекулы, а также энергии взаимодействия между молекулами. Остальные составляющие, поскольку они при проведении термодинамических исследований остаются неизменными, в состав внутренней энергии не включают. Такое допущение не отражается на строгости термодинамических выводов.

Кинетическая энергия тела и его потенциальная энергия (энергия положения) не являются составляющими внутренней энергии. Абсолютный запас внутренней энергии тела определить невозможно. С достаточной степенью точности можно судить только об изменении внутренней энергии системы $\Delta U = U_2 - U_1$ при переходе из одного состояния в другое по количеству энергии, отдаваемой системой окружающей среде, или по величине энергии, воспринимаемой системой. Рассмотрим протекание в закрытом сосуде экзотермической реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \bar{Q}$. Обозначим запас внутренней энергии исходных веществ (H_2 и O_2) через U_1 , а продукта (H_2O) через U_2 .

Так как при химическом процессе выделяется теплота, то очевидно, что $U_1 > U_2$. Разность между запасом внутренней энергии в начальном и конечном состояниях $\Delta U = U_1 - U_2$ преобразуется в форму теплоты \bar{Q} . Тепловой эффект реакции можно измерить опытным путем, тем самым определится и изменение запаса внутренней энергии системы ΔU , но абсолютный запас внутренней энергии ее до процесса (U_1) и после протекания химической реакции (U_2) определить невозможно. Если некоторой системе сообщить определенное количество теплоты

Q , то в частном случае, когда объем системы не изменяется ($v = \text{const}$), подведенная теплота будет израсходована только на увеличение внутренней энергии:

$$Q_v = \Delta U, \text{ или } Q_v = U_2 - U_1. \quad (78)$$

Это может проявиться в повышении температуры, в соответствующем изменении агрегатного состояния или химическом превращении. В общем случае подведенная к системе теплота расходуется как на изменение внутренней энергии ΔU , так и на совершение работы расширения A . Например, если сообщить газу, находящемуся в цилиндре под поршнем, некоторое количество теплоты Q , то газ, во-первых, нагреется (возрастет его внутренняя энергия) и, во-вторых, расширится, т. е. он произведет работу A по подъему поршня.

В соответствии с законом сохранения энергии можно записать:

$$Q = \Delta U + A, \quad (79)$$

или

$$\Delta U = Q - A. \quad (79a)$$

В любом процессе приращение внутренней энергии какой-либо системы ($\Delta U = U_2 - U_1$) равно количеству сообщенной системе теплоты Q минус количество работы A , совершаемой системой. Это также одна из формулировок первого закона термодинамики. Система может производить и другие виды работы. Например, при увеличении поверхности жидкости совершается работа против сил поверхностного натяжения. Работа может быть обусловлена переносом электрического заряда против разности потенциалов.

ΔU зависит только от начального и конечного состояний системы и определяется величинами давления P , объема V и температуры T , но не зависит от пути перехода системы из одного состояния в другое.

Теплота и работа не являются функциями состояния. Они имеют различное значение для разных путей перехода. Теплоту, работу и изменение внутренней энергии выражают в джоулях. В технической термодинамике Q , A и ΔU выражают в Дж/кг или Дж/м³ (для газов). Уравнения (79) и (79a) являются математическим выражением первого закона термодинамики. Для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями величин, уравнение (79) принимает вид

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (80)$$

где величины δQ и δA не являются дифференциалами функций состояния, а представляют собой просто бесконечно малые величины, называемые элементарной теплотой и элементарной работой; dU — полный дифференциал внутренней энергии, являющейся функцией состояния.

Таким образом, дифференциал внутренней энергии имеет иные математические свойства, чем элементарные теплота δQ и работа δA .

Первый закон термодинамики, утверждая неунитожимость энергии, обосновывает и неунитожимость материи, поскольку энергия и материя связаны неразрывно друг с другом. Во всех процессах превращения материи неразрывно связаны с превращениями энергии.

23. Термодинамические процессы. Энтальпия системы

Все реальные процессы изменения состояния газа, происходящие в различных теплотехнических устройствах, в действительности являются процессами неравновесными, однако в технической термодинамике их заменяют соответствующими равновесными процессами. К ним относятся: *изохорный*, *изобарный*, *изотермический* и *адиабатный* процессы, причем все они охватываются более общим понятием политропных процессов.

Рассмотрим расширение 1 кмоль газа, находящегося в цилиндре под поршнем (рис. 21). Площадь поршня S , давление газа p . Сила, с которой газ давит на поршень, равна pS . Она уравнивается грузом P^* :

$$P = pS.$$

Подведем к газу некоторое количество теплоты. При этом газ расширится и поднимет поршень с грузом на высоту h , т. е. произведет работу:

$$\Delta A = Ph = pSh.$$

Но $Sh = \Delta v$ (прирост объема), тогда $\Delta A = p\Delta v$.

При бесконечно малом приращении объема получим элементарную работу расширения газа:

$$\delta A = p dv. \quad (81)$$

Изохорный процесс. Это процесс, при котором объем системы не изменяется, т. е. $v = \text{const}$, $dv = 0$. Применим уравнение (81) для изохорного процесса. При этом $\delta A = 0$. Следовательно, при изохорном процессе работа расширения газа равна нулю и все сообщенное извне тепло расходуется на изменение внутренней энергии. Уравнение первого закона термодинамики (80) для изохорного процесса запишется так:

$$\delta Q_v = dU, \quad \text{а} \quad Q_v = U_2 - U_1.$$

Согласно определению теплоемкости (68) для изохорного процесса

$$\delta Q_v = C_v dT, \quad Q_v = C_v (T_2 - T_1).$$

Поэтому

$$Q_v = U_2 - U_1 = C_v (T_2 - T_1) = C_v (t_2 - t_1). \quad (82)$$

Поскольку внутренняя энергия является функцией состояния и ее изменение не зависит от характера процесса, то соотношение (82) справедливо для любого процесса.

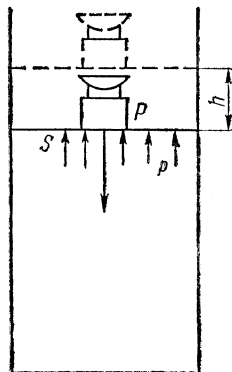


Рис. 21. Работа расширения газа

* Масса поршня и его трение при движении не принимаются во внимание.

В теплотехнических расчетах необходимо учитывать зависимость теплоемкости газа от температуры, поэтому теплоту изохорного процесса нужно определять по формуле

$$Q_v = \frac{t_2}{C_v} t_2 - \frac{t_1}{C_v} t_1, \quad (83)$$

где $\frac{t_2}{C_v}$ и $\frac{t_1}{C_v}$ — средние удельные или молярные теплоемкости газа от 0° до t_2 и от 0° до t_1 . Их значения берут из таблиц.

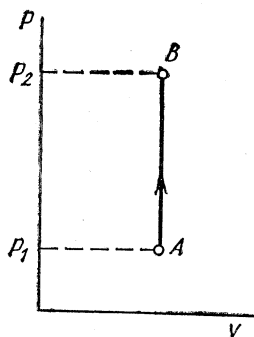


Рис. 22. Изохора идеального газа ($p-v$)

На диаграмме в системе $p-v$ изохора представляет собой отрезок вертикальной прямой AB , соединяющий точки начального p_1 и конечного p_2 состояний газа (рис. 22).

В соответствии с законом Шарля $p_1/p_2 = T_1/T_2$, поэтому изохоры нагревания направлены снизу вверх, а изохоры охлаждения — сверху вниз.

Изобарный процесс. Энтальпия системы. Изобарным называется равновесный процесс, протекающий при постоянном давлении ($p = \text{const}$). Такой процесс протекает при работе теплообменников, холодильников и других теплотехнических устройств.

Интегрируя (81) в пределах объемов от v_1 до v_2 , получим

$$A = p(v_2 - v_1). \quad (84)$$

Следовательно, работа газа против внешнего давления при изобарном процессе равна произведению давления p на увеличение объема ($v_2 - v_1$). Раскроем скобки в уравнении (84):

$$A = pv_2 - pv_1. \quad (85)$$

Применим уравнение состояния для 1 кмоль идеального газа при $p = \text{const}$:

$$pV_2 = RT_2, \quad pV_1 = RT_1.$$

Подставив эти значения в уравнение (85), получим

$$A = RT_2 - RT_1 = R(T_2 - T_1), \quad (86)$$

т. е. работу расширения 1 кмоль газа при $p = \text{const}$ можно также найти, умножив значение R [Дж/(кмоль · К)] на разность температур. Уравнение (86) можно применить и для 1 кг газа, взяв соответствующее значение R' [Дж/(кг · К)] для данного газа (см. § 21, 64).

Уравнение (86) позволяет выяснить физический смысл молярной газовой постоянной R — это работа расширения 1 кмоль идеального газа при изобарном нагревании его на один градус.

В системе координат $p-v$ изобарный процесс выражается отрезком горизонтальной прямой AB , соединяющим точки начального и конечного состояний газа (рис. 23). Согласно закону Гей-Люссака

$$v_1/v_2 = T_1/T_2,$$

следовательно, изобара нагревания направлена слева направо, а изобара охлаждения — справа налево.

Аналитическое выражение первого закона термодинамики для изобарного процесса с учетом (84) записывается так:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(v_2 - v_1). \quad (87)$$

Наряду с внутренней энергией в термодинамике важную роль играет величина *энтальпии газа* i^* (Дж/кг). Она связана с внутренней энергией следующим соотношением:

$$i = U + pv. \quad (88)$$

Будучи составленной из функций состояния, энтальпия сама является функцией состояния и обладает всеми свойствами, присущими этим функциям. Так, дифференциал энтальпии является полным дифференциалом.

Для цикла $\Delta i = \oint di = 0$, а для незамкнутого процесса $1-2$ $\Delta i = i_2 - i_1 = (U_2 + p_2 v_2) - (U_1 + p_1 v_1)$ независимо от пути, по которому протекает процесс. Преобразуем (87):

$$Q_p = U_2 - U_1 + p v_2 - p v_1 = (U_2 + p v_2) - (U_1 + p v_1).$$

Учитывая (88), можно записать

$$Q_p = i_2 - i_1. \quad (89)$$

Таким образом, в изобарном процессе все подводимое тепло расходуется на приращение энтальпии газа.

Согласно определению теплоемкости (68)

$$\delta Q_p = C_p dT \quad \text{или} \quad Q_p = C_p (T_2 - T_1) = C_p (t_2 - t_1). \quad (90)$$

Поэтому $di = C_p dT = C_p dt$ и

$$i_2 - i_1 = C_p (t_2 - t_1). \quad (91)$$

Изменение энтальпии не зависит от характера процесса. Отсюда все приведенные формулы справедливы для любого процесса.

Учитывая зависимость теплоемкости от температуры, теплоту изобарного процесса следует вычислять по формуле

$$Q_p = \frac{i_2}{C_p} - \frac{t_1}{C_p},$$

в которой значения средних удельных теплоемкостей для соответствующих температур и веществ находят из таблиц.

Изотермический процесс. Это равновесный процесс, протекающий при постоянной температуре ($t = \text{const}$). В § 8 указывалось, что в соответствии с законом Бойля — Мариотта $pv = \text{const}$ и изотерма на $p-v$ диаграмме представляет собой гиперболу, соединяющую точки начального и конечного состояний газа (см. рис. 3). Поскольку в изо-

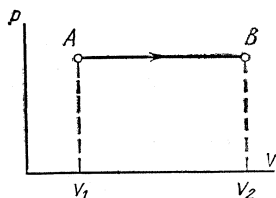


Рис. 23. Изобара идеального газа ($p-v$)

* В некоторых руководствах по физической химии и справочниках энтальпию обозначают H .

термическом процессе внутренняя энергия не изменяется: $\Delta U = 0$ и $U_2 - U_1 = C_v (T_2 - T_1) = 0$, аналитическое выражение первого закона термодинамики принимает вид

$$Q_T = A = \int_{v_1}^{v_2} p dv,$$

т. е. вся теплота, затрачиваемая на процесс, расходуется на совершение работы изменения объема газа. Для 1 кмоль идеального газа $p = RT/V$. Следовательно,

$$Q_T = A = \int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

или

$$Q_T = A = 2,303RT \lg \frac{V_2}{V_1}. \quad (92)$$

Если $V_2 > V_1$, то $Q_T > 0$ и $A > 0$, т. е. при подводе тепла газ расширяется, изотерма направлена слева направо и работа положительна. Если же $V_2 < V_1$, то $Q_T < 0$ и $A < 0$, т. е. при отводе тепла газ сжимается, изотерма направлена справа налево и работа отрицательна.

Адиабатный процесс. Это равновесный процесс, протекающий без теплообмена между рабочим телом и окружающей средой. При этом $Q = \text{const}$, а $\delta Q = 0$. В адиабатном процессе все три параметра (p , v и T) — переменные величины. Уравнение адиабаты (линии, изображающей графически адиабатный процесс на $p-v$ -диаграмме) может быть получено из аналитических выражений первого закона термодинамики:

$$\delta Q = dU + p dv = C_v dT + p dv = 0. \quad (93)$$

Согласно (88) $i = U + pv$. Продифференцировав это выражение, получим

$$di = dU + p dv + v dp,$$

отсюда $dU = di - p dv - v dp$.

Подставим значение dU в уравнение (93):

$$\delta Q = di - v dp = C_p dT - v dp = 0. \quad (94)$$

Из уравнений (93) и (94) имеем:

$$C_v dT = -p dv \quad \text{и} \quad C_p dT = v dp,$$

разделив второе равенство на первое, получим

$$\frac{C_p}{C_v} = - \frac{v dp}{p dv}.$$

Согласно (65) $C_p/C_v = k$. Тогда

$$k = - \frac{v dp}{p dv} \quad \text{или} \quad \frac{dp}{p} + k \frac{dv}{v} = 0.$$

Интегрируя это дифференциальное уравнение, получим

$$\ln p + k \ln v = \text{const}$$

или

$$pv^k = \text{const}. \quad (95)$$

Для двух состояний можно записать, что

$$p_1/p_2 = (v_2/v_1)^k. \quad (95a)$$

Полученное соотношение называется *уравнением Пуассона*. Оно выражает аналитическую связь между параметрами p и v в адиабатном процессе и является уравнением адиабаты на $p-v$ -диаграмме. Входящая в него величина k называется *показателем адиабаты*. Графически адиабата ($pv^k = \text{const}$) выражается линией, сходной с гиперболой ($pv = \text{const}$), но спадающей более круто.

Применяя уравнение первого закона термодинамики, можно вывести и другое уравнение адиабатного процесса, выражающее аналитическую связь между параметрами v и T :

$$Tv^{k-1} = \text{const}. \quad (96)$$

Подставив в (96) значение температуры из уравнения Менделеева — Клапейрона, получим соотношение (95).

Аналитическое выражение первого закона термодинамики для адиабатного процесса можно записать так:

$$Q = U_2 - U_1 + A = 0, \quad \text{или} \quad A = U_1 - U_2.$$

Следовательно, работа изменения объема в адиабатном процессе совершается за счет изменения внутренней энергии. При расширении газа работа положительна, а внутренняя энергия уменьшается. Когда же происходит сжатие газа, работа отрицательна, а внутренняя энергия возрастает. Таким образом, адиабатное расширение сопровождается понижением, а адиабатное сжатие — повышением температуры.

Для любого процесса, в том числе и адиабатного, $U_1 - U_2 = C_v(T_1 - T_2)$, тогда работу можно найти по формуле

$$A = C_v(T_1 - T_2). \quad (97)$$

Но

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v + R}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v} \quad \text{или} \quad C_v = \frac{R}{k-1}.$$

Тогда

$$A = \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2) = \frac{1}{k-1}(RT_1 - RT_2).$$

Учитывая уравнение состояния, получим

$$A = \frac{1}{k-1}(p_1 v_1 - p_2 v_2). \quad (97a)$$

Все приведенные формулы получены без учета влияния температуры на C_v , C_p и k и для практических расчетов адиабатных процессов при больших перепадах температур непригодны вследствие своей неточности.

Политропные процессы. На практике приходится встречаться с процессами, которые в той или иной степени по различным причинам отклоняются от ранее рассмотренных типов процессов (изохорного, изобарного, изотермического и адиабатного). Реальные процессы в газах часто протекают по путям, промежуточным между указанными. Эти процессы получили общее название *политропных процессов**. Следовательно, изохорный, изобарный, изотермический и адиабатный процессы можно рассматривать как предельные случаи реальных процессов, а соответствующие им теплосемкости как частные виды теплоемкости.

В любом политропном процессе распределение подводимого тепла между изменением внутренней энергии и работой газа характеризуется величиной α , которая остается неизменной на протяжении всего процесса:

$$\alpha = \frac{\Delta U}{Q} = \frac{dU}{\delta Q}.$$

Так как $\delta Q = CdT$, а $dU = C_v dT$, то

$$\alpha = \frac{C_v dT}{CdT} = \frac{C_v}{C} = \text{const},$$

где C — постоянная для данного процесса теплоемкость газа (теплоемкость политропного процесса).

Уравнение политропы может быть выведено из аналитических выражений первого закона термодинамики (93) $\delta Q = CdT = C_v dT + p dv$. Согласно (94) $\delta Q = CdT = C_p dT - v dp$, откуда получим, что

$$(C - C_v) dT = p dv \text{ и } (C - C_p) dT = -v dp.$$

Разделим второе равенство на первое:

$$\frac{C - C_p}{C - C_v} = - \frac{v dp}{p dv}.$$

Обозначим постоянную для данного процесса величину $\frac{C - C_p}{C - C_v}$ через n . Тогда

$$n = - \frac{v dp}{p dv},$$

а после разделения переменных

$$\frac{dp}{p} + n \frac{dv}{v} = 0.$$

Интегрируем полученное дифференциальное уравнение:

$$\ln p + n \ln v = \text{const}'.$$

Или окончательно

$$pv^n = \text{const}. \quad (98)$$

* Политропа (греч.) — многообразный, многосторонний. Поли—много, тропос — путь.

В этом уравнении величина n называется *показателем политропы*, которая постоянна для каждого конкретного процесса. Численное значение n определяет характер процесса. Так, при $n = 0$ уравнение политропы (98) принимает вид: $p = \text{const}$, т. е. превращается в уравнение изобары. Следовательно, изобара представляет собой политропу с $n = 0$.

Если $n = 1$, то уравнение (98) превращается в уравнение изотермы $pv = \text{const}$ при $T = \text{const}$, т. е. изотерма — это политропа с показателем $n = 1$.

Адиабата — это политропа с показателем $n = k$ ($pv^k = \text{const}$ при $\delta Q = 0$).

Если $n = \infty$, то в этом случае $v = \text{const}$ (изохорный процесс). Извлечем корень n -й степени из обеих частей уравнения (98):

$\sqrt[n]{pv^n} = \sqrt[n]{\text{const}_1}$; $p^{1/n} v = \text{const}_2$.
 $1/n = 1/\infty = 0$ при $n = \infty$ и тогда $p^{1/n} = p^0 = 1$. Следовательно, $v = \text{const}_2$. Итак, изохорный процесс — это политропный процесс с показателем политропы $n = \infty$.

Если нанести все известные нам процессы на диаграмму $p-v$ (рис. 24), то можно заметить определенную закономерность в их расположении. Ограничимся только рассмотрением процессов расширения. Все линии таких процессов расположены в направлении увеличения показателя политропы. На диаграмме линия 5—1 является изобарой ($p = \text{const}$, $n = 0$, газ расширяется при подведении теплоты Q , $\Delta T > 0$). Линия 5—2 — изотерма ($T = \text{const}$, $n = 1$, $\Delta T = 0$, газ расширяется при подведении теплоты Q , $A > 0$). Политропные процессы, характеризующиеся линиями, расположенными в промежутке между изобарой и изотермой (5— a), удовлетворяют условию $1 > n > 0$. Линия 5—3 — адиабата ($\Delta Q = 0$, $n = k$, $\Delta T < 0$, $A > 0$). Область между изотермой 5—2 и адиабатой 5—3 является областью политропных процессов, для которых $k > n > 1$ (5— b). Линия 5—4 — изохора ($v = \text{const}$, $A = 0$, $Q < 0$, $\Delta T < 0$, $n = \infty$). Область, промежуточная между адиабатой 5—3 и изохорой 5—4, соответствует политропным процессам, удовлетворяющим условию $\infty > n > k$ (5— c).

Как известно, изотермический процесс (на диаграмме 5—2) протекает при неизменной температуре и без изменения внутренней энергии. Все процессы, характеризующиеся линиями выше изотермы, протекают с повышением температуры и увеличением внутренней энергии, а линии, расположенные ниже изотермы, характеризуют процессы, протекающие с понижением температуры и уменьшением внутренней энергии. Таким образом, изотермический процесс является границей раздела всех политропных процессов на две области.

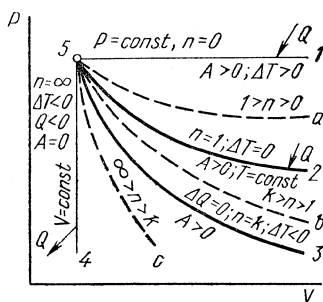


Рис. 24. Политропные процессы ($p-v$)

Аналогично адиабатический процесс $\delta \rightarrow \beta$ является границей, делящей все политропы на две области, а именно: выше адиабаты расположены процессы, протекающие с подводом теплоты, ниже адиабаты — процессы, протекающие с отводом теплоты. Сам же адиабатический процесс протекает при условии $\Delta Q = 0$.

Таким образом, зная расположение политропы, можно дать обстоятельную характеристику процессу с точки зрения поведения его основных термодинамических параметров и других тепловых и механических свойств. Но для того чтобы определить расположение интересующего нас процесса и найти ему место среди обилия политроп, необходимо знать показатель политропы n .

Аналитически величину n можно найти из следующих выражений:

$$p_1 v_1^n = p_2 v_2^n,$$

$$\lg p_1 + n \lg v_1 = \lg p_2 + n \lg v_2; \quad n \lg v_1 - n \lg v_2 = \lg p_2 - \lg p_1$$

или

$$n \lg \frac{v_1}{v_2} = \lg \frac{p_2}{p_1},$$

откуда

$$n = \frac{\lg (p_2/p_1)}{\lg (v_1/v_2)}. \quad (99)$$

Таким образом, для определения показателя политропы достаточно знать начальные и конечные значения параметров процесса (p и v).

24. Тепловые эффекты реакций. Термохимия

Любые химические процессы, а также ряд физических превращений веществ (испарение, конденсация, плавление, полиморфные превращения и др.) всегда сопровождаются изменением запаса внутренней энергии систем. Следствием этого является либо выделение, либо поглощение энергии в той или иной форме, чаще всего в виде теплоты.

При экзотермических реакциях запас внутренней энергии исходных веществ (U_1) больше, чем образующихся продуктов (U_2). Разность $\Delta U = U_1 - U_2$ преобразуется в форму теплоты. Наоборот, при эндотермических реакциях вследствие поглощения некоторого количества теплоты внутренняя энергия веществ повышается ($U_2 > U_1$).

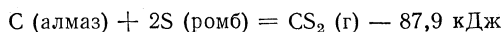
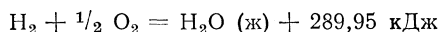
Во всех случаях преобразование части внутренней (химической) энергии в тепловую (или другие виды) и, наоборот, тепловой в химическую происходит в строгом соответствии с законом сохранения энергии и первым законом термодинамики. Для сопоставления изменения энергии при различных процессах пользуются величиной теплового эффекта, т. е. количеством теплоты, которое выделяется или поглощается в том или ином процессе при условии равенства начальной и конечной температуры. Тепловые эффекты химических реакций выражают в килоджоулях на моль. При технических расчетах их относят к 1 кг вещества, а в случае газов — к 1 м³.

Изучением тепловых эффектов химических реакций, а также энергетических эффектов процессов перехода веществ из одного агрегат-

ного состояния в другое или одной кристаллической формы в другую занимается раздел физической химии и химической термодинамики — *термохимия*. Термохимия также изучает теплоемкости веществ и физико-химических систем и зависимость теплоемкостей от температуры. Термохимия имеет большое прикладное значение. Термохимические данные используют при составлении тепловых балансов различных технологических процессов. Знание тепловых эффектов физических и химических процессов, лежащих в основе того или иного производства, позволяет производить расчеты обогрева или охлаждения производственной аппаратуры.

Одним из основоположников термохимии является русский ученый Г. И. Гесс. Классические исследования в области термохимии принадлежат зарубежному ученому М. Бертоло и русским ученым В. Ф. Лугинину и И. А. Каблукову.

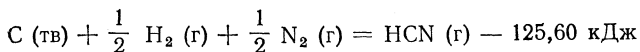
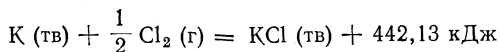
В отличие от термодинамики в термохимии выделяемую теплоту считают положительной, а поглощаемую — отрицательной. Теплота в термохимическом понимании обозначается \bar{Q} . Знаки для обозначения работы приняты те же, что и в термодинамике. Уравнения химических реакций, в которых в левой части равенства приведены исходные вещества, а в правой — продукты реакции плюс (или минус) тепловой эффект, называются *термохимическими уравнениями*. Все уравнения химических реакций следует писать в виде термохимических уравнений с указанием величины теплового эффекта (кДж/моль), агрегатного состояния веществ и их кристаллических форм. Например,



С термохимическими уравнениями можно производить все алгебраические действия: складывать, вычитать, умножать, переносить члены и т. д.

Тепловые эффекты многих химических и физических процессов определяют опытным путем (калориметрия) или рассчитывают теоретически, используя величины теплот образования (разложения) и теплот сгорания тех или иных химических соединений.

Теплотой образования данного соединения называется количество выделившейся или поглотившейся теплоты при образовании 1 моля его из простых веществ в килоджоулях. Теплоты образования простых веществ, находящихся при стандартных условиях (25° С, давление нормальное) в устойчивом состоянии, принимают за нуль. В реакциях



тепловые эффекты 442,13 кДж и — 125,60 кДж представляют собой теплоты образования соответственно KCl и HCN. Теплоты разложения

указанных соединений на простые вещества, согласно закону сохранения энергии, равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку, т. е. для KCl теплота разложения равна $-442,13$ кДж, а для HCN она составляет $+125,60$ кДж.

Чем больше выделяется теплоты при образовании соединения, тем, следовательно, больше теплоты необходимо затратить на разложение его и тем прочнее данное соединение при обычных условиях. Химически устойчивыми и прочными веществами являются: SiO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 , KCl, NaCl и др. Вещества же, образующиеся с поглощением тепла, малоустойчивы (например, NO, CS_2 , C_2H_2 , HCN и все взрывчатые вещества). Теплоты образования органических соединений невозможно определить на опыте. Их рассчитывают теоретически по величинам теплот сгорания данных соединений, найденным опытным путем.

Теплотой сгорания называется теплота, выделяющаяся при полном сгорании 1 моля вещества в токе кислорода.

Теплоты сгорания органических веществ определяют на калориметрической установке, основными частями которой являются: баллон с кислородом, калориметрическая бомба, калориметр с отвешенным количеством воды и мешалкой и зажигающее электрическое устройство.

Калориметрическая бомба (рис. 25) представляет собой толстостенный стальной цилиндр 1 с плотно навинчивающейся крышкой 2. В чашку 3 внутри бомбы помещают небольшую навеску вещества 4 (в виде таблетки) и заполняют бомбу кислородом под давлением. С помощью электрического устройства накаливается спираль из тонкой проволоки 5. Спираль в атмосфере кислорода сгорает и зажигает навеску вещества. Выделившаяся при сгорании вещества теплота передается стенкам бомбы и нагревает воду в калориметре. Зная количество воды в калориметре, теплоемкость всех частей калориметра и определив повышение температуры воды ΔT , рассчитывают количество теплоты, выделившейся при сжигании навески, а затем производят пересчет на 1 моль вещества (кДж/моль).

Аналогично определяют теплотворную способность топлива (кДж/кг). Расчет теплоты в этом случае производят на 1 кг топлива, поскольку состав всех видов топлива не соответствует определенным химическим формулам. Теплоты образования и теплоты сгорания в настоящее время определены для многих веществ при 18, 20 или 25°C и давлении $101\,325\text{ Н/м}^2$ (Па). Эти данные приводятся в соответствующих справочных таблицах. При отсутствии табличных данных приближенные значения теплот сгорания находят расчетным путем.

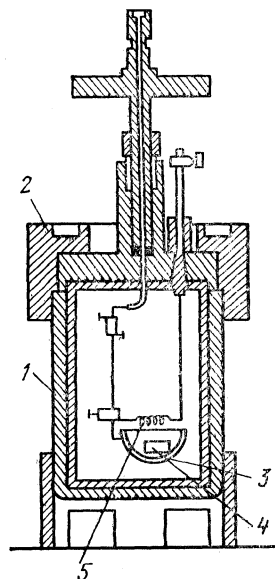


Рис. 25. Схема устройства калориметрической бомбы

По методу, предложенному Д. П. Коноваловым, величины теплот сгорания при постоянном объеме \bar{Q}_v определяют из соотношения

$$\bar{Q}_v^{\text{гор}} = 204,2 n + 44,4 m + \Sigma x \text{ кДж/моль}, \quad (100)$$

где n — число грамм-атомов кислорода, требующихся для полного сгорания 1 моля данного вещества (находят по уравнению химической реакции); m — число молей воды, образующихся при сгорании 1 моля вещества (по уравнению реакции); Σx — поправка (термическая характеристика), постоянная в пределах данного гомологического ряда.

Чем больше неопределенность, тем больше Σx . Для углеводородов ацетиленового ряда $\Sigma x = 213,4$ кДж/моль. Для этиленовых углеводородов $\Sigma x = 87,9$ кДж/моль. У предельных углеводородов $\Sigma x = 0$. Если в молекуле соединения имеются различные функциональные группы и типы связей, то термическую характеристику находят суммированием.

25. Закон Гесса

В 1840 г. на основе многочисленных экспериментальных исследований русским академиком Г. И. Гессом был открыт основной закон термохимии — *закон постоянства сумм теплот реакций (закон Гесса)*.

Согласно этому закону *суммарный тепловой эффект реакции не зависит от промежуточных состояний и пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояний системы*.

Справедливость данного закона можно проиллюстрировать на примере образования диоксида углерода. Из углерода и кислорода диоксид углерода можно получить двумя различными путями: а) непосредственным сжиганием углерода до CO_2 ; б) с промежуточным образованием оксида углерода CO , а затем сжиганием полученного газа до CO_2 .

Так как начальные и конечные состояния системы в случаях (а) и (б) одинаковы, то должны быть одинаковы и суммарные тепловые эффекты.

Суммирование тепловых эффектов на двух путях подтверждает закон Гесса (тепловые эффекты приведены для 25°C и нормального давления):

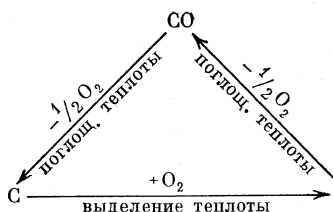
И путь	II путь
$\text{C (графит)} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 393,77 \text{ кДж}$	$\text{C (графит)} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO} + 110,62 \text{ кДж}$
$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 283,15 \text{ кДж}$	
<hr/> Итого: 393,77 кДж	<hr/> Итого: 393,77 кДж

Закон Гесса точен при условии, что все процессы протекают либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении. Закон Гесса является частной формулировкой закона сохранения энергии и первого закона термодинамики применительно к химическим процессам.

Если бы количество теплоты при одинаковых начальных и конечных состояниях на различных путях было неодинаково, то, направляя реакцию по первому пути, а затем в обратном направлении — по вто-

рому, можно было бы получить энергию из ничего, т. е. осуществить «вечный двигатель I рода».

В действительности при протекании указанных процессов никакого выигрыша в энергии не наблюдается, ибо сколько энергии выделится на одном пути, столько же поглотится (при проведении обратных процессов) на другом. (Знаки тепловых эффектов при проведении обратных процессов меняются на обратные.) В этом наглядно можно убедиться, если представить все процессы в виде цикла (направление проведения реакций показано стрелками):



Система при этом совершит круговой процесс, а суммарная энергия этого процесса будет равна нулю.

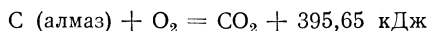
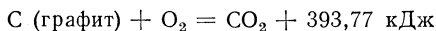
Из закона Гесса вытекают следствия:

1. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения равен по абсолютной величине и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования:

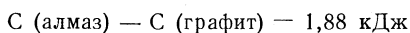
$$\bar{Q}_{\text{разл}} = -\bar{Q}_{\text{обр}}; \quad \bar{Q}_{\text{разл}} + \bar{Q}_{\text{обр}} = 0.$$

Если бы это было не так, то можно было бы, разлагая и образуя одно и то же соединение, получать энергию из ничего.

2. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным, то разность тепловых эффектов этих реакций представляет собой тепловой эффект перехода одного начального состояния в другое начальное. Например,

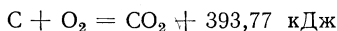


Вычитая первое уравнение из второго, получим



Таким образом, 1,88 кДж на 1 г-атом углерода представляет собой тепловой эффект перехода одного начального состояния (алмаз) в другое начальное состояние (графит). Опытным путем эту величину теплового эффекта определить трудно. Закон Гесса позволяет легко ее рассчитать.

3. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разность между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое конечное состояние. Например



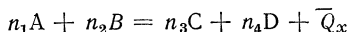
Вычитая второе уравнение из первого, получим

$$1/2 \text{ O}_2 = \text{CO}_2 - \text{CO} + 283,15 \text{ кДж}$$

$$\text{или } \text{CO} + 1/2 \text{ O}_2 = \text{CO}_2 + 283,15 \text{ кДж}$$

Величина 283,15 кДж является тепловым эффектом перехода из одного конечного состояния (CO) в другое конечное (CO₂).

4. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учетом количества молей всех участвующих в реакции веществ. Например, для реакции общего вида



тепловой эффект \bar{Q}_x равен

$$\bar{Q}_x = (n_3 \bar{Q}_C^{\text{обp}} + n_4 \bar{Q}_D^{\text{обp}}) - (n_1 \bar{Q}_A^{\text{обp}} + n_2 \bar{Q}_B^{\text{обp}}).$$

5. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ минус сумма теплот сгорания продуктов реакции с учетом количества молей всех реагирующих веществ. Для приведенной реакции общего вида

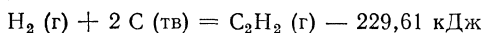
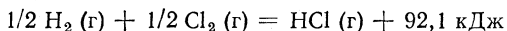
$$\bar{Q}_x = (n_1 \bar{Q}_A^{\text{сгор}} + n_2 \bar{Q}_B^{\text{сгор}}) - (n_3 \bar{Q}_C^{\text{сгор}} + n_4 \bar{Q}_D^{\text{сгор}}).$$

Используя закон Гесса и следствия, вытекающие из этого закона, можно теоретически рассчитывать тепловые эффекты тех реакций, для которых отсутствуют опытные данные.

26. Факторы, влияющие на тепловые эффекты реакций

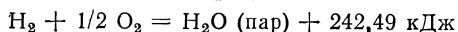
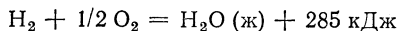
Величины тепловых эффектов химических реакций зависят от многих факторов: от природы реагирующих веществ, агрегатного состояния начальных и конечных веществ, условий проведения реакции (температуры, давления, объема систем, концентрации).

При химических реакциях у различных веществ (при прочих равных условиях) неодинаково изменяется запас внутренней энергии. В результате этого наблюдаются неодинаковые по абсолютной величине и по знаку тепловые эффекты. Например, в реакциях, в которых неодинакова природа только одного вещества, тепловые эффекты значительно отличаются как по величине, так и по знаку:



Известно, что при переходе веществ из одного агрегатного состояния в другое затрачивается или выделяется некоторое количество теплоты. Поэтому у веществ одинаковой природы, но находящихся в различных агрегатных состояниях, будут при взаимодействии на-

блюдаться неодинаковые по величине тепловые эффекты. В этом можно убедиться на примере таких реакций:



Разность тепловых эффектов этих реакций в соответствии с третьим следствием закона Гесса (см. § 25) представляет собой теплоту перехода 1 моля жидкой воды в парообразное состояние.

Тепловой эффект одной и той же реакции с участием газообразных веществ может быть различным по величине в зависимости от того, проводится ли данная реакция при постоянном объеме или при постоянном давлении.

Рассмотрим случай, когда $v = \text{const}$. Работа расширения при этом равна нулю. Изохорный термодинамический процесс характеризуется уравнениями (78):

$$Q_v = \Delta U; \quad Q_v = U_2 - U_1.$$

В термохимическом обозначении эти уравнения следует записать так:

$$\bar{Q}_v = -\Delta U \text{ и } \bar{Q}_v = U_1 - U_2, \quad (101)$$

т. е. выделяемое тепло в результате химической реакции, протекающей при постоянном объеме, или *изохорный тепловой эффект* равен убыли внутренней энергии.

Для изобарного процесса ($p = \text{const}$) используем термодинамическое уравнение (89), которое термохимически запишется так:

$$\bar{Q}_p = -\Delta i \text{ или } \bar{Q}_p = i_1 - i_2, \quad (102)$$

т. е. *изобарный тепловой эффект* химической реакции равен убыли энтальпии реагирующей системы. Поскольку ΔU и Δi не зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое, то \bar{Q}_p и \bar{Q}_v также не зависят от промежуточных стадий, через которые проходит химический процесс. Так как большинство химических реакций, осуществляемых в производственных условиях, протекает при постоянном давлении, а не при постоянном объеме, в расчетах главным образом используют величины \bar{Q}_p .

Имеются таблицы значений Δi_{298}^0 , т. е. изменения энтальпии при образовании соединений из простых веществ при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$, $p = 101325 \text{ Па}$), численно равные согласно (102) изобарным тепловым эффектам образования соединений с обратным знаком:

$$\Delta i_{298}^0 = -\bar{Q}^{\text{обр}}.$$

Используя табличные значения i_{298}^0 и руководствуясь законом Гесса и следствиями, можно легко подсчитывать \bar{Q}_p различных реакций, протекающих при стандартных условиях. При этом Δi_{298}^0 исходных веществ берут со знаком минус, а продуктов — со знаком плюс (с учетом числа молей соответствующих веществ согласно уравнению химической реакции). Δi_{298}^0 для простых веществ условно принимают равными нулю.

Найдем связь между \bar{Q}_p и \bar{Q}_v . Воспользуемся аналитическим выражением первого закона термодинамики для изобарного процесса (87):

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(v_2 - v_1) = \Delta U + p\Delta v.$$

Для термохимических процессов это выражение нужно записать так:

$$\bar{Q}_p = -\Delta U - p\Delta v = U_1 - U_2 - p\Delta v.$$

Согласно (101) $U_1 - U_2 = \bar{Q}_v$, тогда $\bar{Q}_p = \bar{Q}_v - p\Delta v$.

Следовательно, изобарный тепловой эффект реакции зависит не только от убыли внутренней энергии, но и от изменения объема системы и связанной с этим работы расширения. Если в химической реакции участвуют идеальные газы и процесс осуществляется при постоянных давлении и температуре, то изменение объема системы в этом случае будет связано только с изменением числа молей газа в результате реакции. Для таких (изобарно-изотермических) процессов уравнение состояния (1) можно записать в виде

$$p\Delta v = \Delta nRT.$$

Подставив это в выражение для \bar{Q}_p , получим

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_v - \Delta nRT, \quad (103)$$

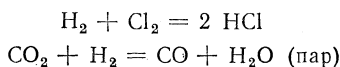
где Δn — приращение числа молей газов в реагирующей системе, являющееся алгебраической суммой числа молей газов, участвующих в реакции. (Для нахождения Δn число молей газов, образующихся при реакции, пишут со знаком плюс, а количество молей, вступающих в реакцию, — со знаком минус.) Например, для реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

$$\Delta n = 2 - 4 = -2, \text{ а } \bar{Q}_p = \bar{Q}_v + 2RT.$$

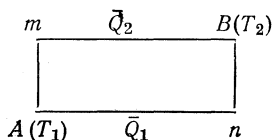
Если количество молей газов не меняется, то

$$\Delta n = 0 \text{ и } \bar{Q}_p = \bar{Q}_v.$$

Примерами такого случая являются реакции



В системах, где участвуют только твердые и жидкие вещества, изменение объема мало и можно принять, что $\bar{Q}_p \approx \bar{Q}_v$. Тепловые эффекты реакций зависят от температуры, поэтому при написании теплового эффекта реакции надо указывать, при какой температуре он измерен. Зависимость теплового эффекта от температуры выражается *законом Кирхгофа*. Для доказательства закона Кирхгофа воспользуемся следующим циклом:



Допустим, что A характеризует начальное состояние системы (реагирующие вещества при температуре T_1); точка B — конечное состояние (продукты реакции при температуре T_2). Из A в B можно перейти двумя независимыми путями: по AnB и по AmB .

На пути AnB вначале проводится химическая реакция (ее тепловой эффект при температуре T_1 равен \bar{Q}_1), а затем полученные продукты реакции нагреваются от T_1 до T_2 (nB). При этом затрачивается теплота в количестве

$$-\Sigma C_{\text{прод}} (T_2 - T_1),$$

где $\Sigma C_{\text{прод}}$ — суммарная молярная теплоемкость полученных веществ с учетом количества молей их согласно уравнению химической реакции. На пути AnB суммарная теплота равна

$$\bar{Q}_1 - \Sigma C_{\text{прод}} (T_2 - T_1).$$

На пути AmB вначале нагревают реагирующие вещества от T_1 до T_2 (Am), а затем проводят химический процесс при температуре T_2 . Тепловой эффект при этом будет \bar{Q}_2 . Суммарное количество теплоты на пути AmB равно

$$-\Sigma C_{\text{реак}} (T_2 - T_1) + \bar{Q}_2,$$

где $\Sigma C_{\text{реак}}$ — суммарная молярная теплоемкость реагирующих веществ с учетом числа молей их. Так как начальное и конечное состояния системы одинаковы, то, согласно закону Гесса, количество теплоты, выделенное на различных путях, будет также одинаковым:

$$\bar{Q}_1 - \Sigma C_{\text{прод}} (T_2 - T_1) = -\Sigma C_{\text{реак}} (T_2 - T_1) + \bar{Q}_2.$$

Преобразуем полученное равенство:

$$\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1 = (\Sigma C_{\text{реак}} - \Sigma C_{\text{прод}}) (T_2 - T_1), \text{ откуда}$$

$$\frac{\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1}{T_2 - T_1} = \Sigma C_{\text{реак}} - \Sigma C_{\text{прод}}.$$

Если значения температур T_1 и T_2 близки, то разность $T_2 - T_1 = \Delta T$ является малой величиной. Соответственно разность между тепловыми эффектами будет также мала: $\bar{Q}_2 - \bar{Q}_1 = \Delta \bar{Q}$. Тогда $\Delta \bar{Q} / \Delta T = \Sigma C_{\text{реак}} - \Sigma C_{\text{прод}}$. В пределе, когда $\Delta T \rightarrow 0$, получим

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta \bar{Q}}{\Delta T} = \frac{d\bar{Q}}{dT} \quad \text{и} \quad \frac{d\bar{Q}}{dT} = \Sigma C_{\text{реак}} - \Sigma C_{\text{прод}}. \quad (104)$$

Величина $\frac{d\bar{Q}}{dT}$ называется *температурным коэффициентом теплового эффекта*. Он характеризует зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Формула (104) является математическим выражением закона Кирхгофа в дифференциальной форме. Этот закон утверждает, что *температурный коэффициент теплового эффекта реакции равен разности суммарных молярных теплоемкостей реагирующих веществ и продуктов реакции*.

Закон Кирхгофа справедлив как для изобарных (\bar{Q}_p), так и для изохорных (\bar{Q}_v) тепловых эффектов, т. е.

$$\frac{d\bar{Q}_v}{dT} = \Sigma C_v^{\text{реак}} - \Sigma C_v^{\text{прод}} \quad (105)$$

и

$$\frac{d\bar{Q}_p}{dT} = \Sigma C_p^{\text{реак}} - \Sigma C_p^{\text{прод}}. \quad (106)$$

Тепловой эффект реакции, как правило, зависит от температуры, так как $\Sigma C_{\text{реак}} \neq \Sigma C_{\text{прод}}$. При равенстве этих теплоемкостей (частный случай) $\frac{d\bar{Q}}{dT} = 0$, т. е. тепловой эффект не зависит от температуры.

При суммировании теплоемкости веществ, стоящих в левой части равенства, пишут со знаком минус, а веществ, находящихся в правой его части, — со знаком плюс. Для вычисления теплового эффекта при заданной температуре дифференциальные уравнения (105) и (106) интегрируют с учетом температурной зависимости теплоемкостей реагирующих веществ и продуктов реакций. Интегрирование обычно производят в пределах от 298 К (25° С) до заданной температуры T . Для реакций с участием веществ, у которых зависимость теплоемкости от температуры выражается степенным рядом,

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots$$

После интегрирования (105) или (106) получим

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_{298} - \left[\Delta a_0 (T - 298) + \frac{1}{2} \Delta a_1 (T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta a_2 (T^3 - 298^3) \right], \quad (107)$$

где Δa_0 , Δa_1 , Δa_2 — алгебраические разности постоянных a_0 , a_1 , a_2 в соответствующих уравнениях теплоемкостей индивидуальных веществ, а \bar{Q}_{298} — тепловой эффект данной реакции при 298 К (25° С).

Если температурная зависимость реагирующих веществ и продуктов реакции выражается степенным рядом

$$C = a_0 + a_1 T + a'_2 T^{-2} + \dots,$$

то после интегрирования (105) или (106) получим

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_{298} - \left[\Delta a_0 (T - 298) + \frac{1}{2} \Delta a_1 (T^2 - 298^2) - \Delta a'_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]^*. \quad (108)$$

27. Теплота растворения и теплота нейтрализации

В производственных условиях часто приходится растворять газы и твердые вещества в тех или иных жидких растворителях. Растворение веществ всегда сопровождается либо выделением, либо поглоще-

* Если \bar{Q}_{298} является теплотой сгорания или теплотой образования, то их величины находят из справочных таблиц. В остальных случаях \bar{Q}_{298} рассчитывают по энтальпиям, теплотам образования, теплотам сгорания или по энергиям связей веществ, участвующих в данной реакции.

нием теплоты. Такие вещества, как серная кислота, негашеная известь, безводная сода, едкий натр, спирт и все газы, растворяются с выделением значительного количества теплоты. Растворение большинства солей в воде сопровождается поглощением теплоты и охлаждением раствора.

Тепловой эффект растворения зависит не только от природы взятого вещества и растворителя, но также от количества взятого растворителя и от концентрации первоначального раствора. В термохимии *под теплотой растворения* ($\bar{Q}_{\text{раств}}$) понимают количество выделившейся или поглотившейся теплоты при растворении 1 моля вещества в большом количестве растворителя, т. е. в таком его количестве, когда дальнейшее разбавление раствора уже не влияет на величину теплового эффекта растворения.

Обычно теплота растворения не меняется, если на 1 моль растворенного вещества приходится 300 и более молей растворителя. Теплота растворения равна сумме двух слагаемых

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

где \bar{Q}_1 — теплота перехода твердого или газообразного вещества в то состояние, в котором оно существует в растворе; \bar{Q}_2 — теплота взаимодействия растворяемого вещества с растворителем, называемая *теплотой сольватации* или *теплотой гидратации* в случае, если растворителем является вода.

При сольватации (гидратации) всегда выделяется теплота, т. е. $\bar{Q}_2 > 0$. Величина \bar{Q}_1 может быть как положительной, так и отрицательной. У газов $\bar{Q}_1 > 0$ и представляет собой теплоту конденсации при изменении объема газа до объема жидкого раствора. Поэтому при растворении газов теплота выделяется, т. е. $\bar{Q}_{\text{раств}} > 0$.

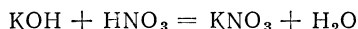
У твердых веществ $\bar{Q}_1 < 0$, так как при растворении затрачивается теплота на разрушение кристаллической решетки.

У соединений, обладающих прочными решетками и не образующих гидратов или сольватов, а также у кристаллогидратов $\bar{Q}_{\text{раств}} < 0$, т. е. растворение таких веществ сопровождается охлаждением (например, NaNO_3 , NH_4NO_3 , KBr , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и др.). В случае веществ, склонных к сольватации или к образованию кристаллогидратов, $\bar{Q}_2 > > \bar{Q}_1$ и $Q_{\text{раств}} > 0$. Например, при растворении безводного сульфата меди в итоге выделяется значительное количество теплоты, так как теплота гидратации (т. е. теплота, первоначально выделяющаяся в результате превращения безводной соли в кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) намного превышает теплоту, расходуемую затем на разрушение кристаллической решетки соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

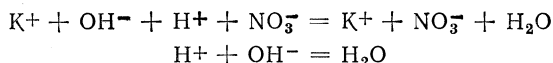
При взаимодействии кислот и щелочей выделяется *теплота нейтрализации*, которая равна количеству теплоты, выделяющейся при нейтрализации одного грамм-эквивалента кислоты одним грамм-эквивалентом щелочи.

В случае разбавленных растворов теплота нейтрализации сильных кислот сильными основаниями независимо от их природы оказывается

одинаковой, примерно равной 57,0 кДж. Это объясняется тем, что в основе процесса нейтрализации лежит одна и та же реакция — связывание ионов водорода кислот с ионами гидроксила щелочей с образованием молекул недиссоциированной воды. Например,



или в ионном виде



Теплота 57,0 кДж одинакова для всех сильных кислот и оснований в разбавленных растворах и является тепловым эффектом реакции:



Теплоты нейтрализации слабых кислот слабыми основаниями различны по своей величине и меньше, чем у сильных кислот и щелочей, так как сказываются неодинаковые значения теплот диссоциации.

28. Теплота изменения агрегатного состояния веществ

Переход веществ из одного агрегатного состояния в другое (*испарение, плавление, сублимация*), а также преобразование одной кристаллической формы вещества в другую (*полиморфные превращения*) всегда сопровождаются изменением запаса внутренней энергии системы. Поэтому при указанных процессах наблюдаются тепловые эффекты определенной величины. Их называют соответственно *теплотой испарения, теплотой плавления, теплотой сублимации, теплотой полиморфного превращения*.

Тепловые эффекты изменения агрегатных состояний вещества входят в термодинамическое соотношение, выведенное Клапейроном и Клаузиусом:

$$L = T \frac{dp}{dT} \Delta v, \quad (109)$$

где T — температура, при которой осуществляется процесс; Δv — изменение объема системы при данном процессе; $\frac{dp}{dT}$ — производная давления, отвечающего динамическому равновесию, по температуре.

Для процессов испарения и сублимации $\frac{dp}{dT}$ выражает изменение давления насыщенного пара p с температурой T , а для процессов плавления и полиморфного превращения обратная величина $\frac{dT}{dp}$ характеризует изменение температуры перехода с давлением. Знаки величин $\frac{dp}{dT}$, $\frac{dT}{dp}$ и L определяются знаком Δv . Применим уравнение (109) к процессам плавления:

$$L = T \frac{dp}{dT} (v_{\text{ж}} - v_{\text{ТВ}}).$$

Определим величину $\frac{dT}{dp}$, т. е. изменение температуры плавления с ростом давления

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T (v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}})}{L}.$$

Так как изменения объемов при плавлении веществ и полиморфных превращениях незначительны, то величина $\frac{dT}{dp}$ будет также незначительной. У большинства веществ $v_{\text{ж}} > v_{\text{тв}}$ и $v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}} > 0$. Тогда $\frac{dT}{dp} > 0$, т. е. температура плавления (или полиморфного превращения) таких веществ увеличивается с ростом давления (вещества типа серы).

У некоторых веществ плавление сопровождается уменьшением объема (лед, висмут, некоторые сорта чугунов), тогда $v_{\text{ж}} < v_{\text{тв}}$ и $v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}} < 0$.

У таких веществ температура плавления (перехода) уменьшается с ростом давления (вещества типа воды).

Найдя опытным путем зависимость $\frac{dT}{dp}$ и зная величины мольных объемов веществ в жидком и твердом состояниях, из уравнения (109) можно вычислить теплоту плавления. Для нахождения теплоты полиморфного превращения необходимо знать разность мольных объемов двух кристаллических форм данного вещества или их плотностей. Теплоты плавления и полиморфного превращения чаще всего определяются калориметрическим путем.

Вопросы для повторения

1. Что изучает термодинамика? Каково ее значение?
2. Что такое теплоспособность и какие факторы влияют на ее величину?
3. Приведите формулировки и математическое выражение первого закона термодинамики.
4. Охарактеризуйте изохорный процесс.
5. Что называется изобарным процессом? Как определяется работа расширения газа при таком процессе?
6. Каков физический смысл молярной газовой постоянной R ?
7. Что называется энтальпией системы?
8. Какой процесс называется изотермическим? Чему равна работа расширения газа при этом процессе?
9. Охарактеризуйте адиабатический процесс.
10. Что такое политропный процесс? Приведите уравнение политропного процесса.
11. Что называется тепловым эффектом реакции?
12. Что изучает термохимия? Каково ее прикладное значение?
13. Как определяют на опыте и рассчитывают теоретически теплоты сгорания веществ?
14. Сформулируйте закон Гесса и следствия, вытекающие из этого закона.
15. Какие факторы влияют на величину теплового эффекта реакции?
16. Сформулируйте закон Кирхгофа и приведите дифференциальные и интегральные уравнения данного закона.
17. Что называется теплотой нейтрализации и теплотой растворения? От каких факторов зависят величины этих теплот?
18. Приведите формулу Клаузиуса—Клапейрона. Для характеристики каких процессов она используется?

Глава III

ВТОРОЙ ЗАКОН (НАЧАЛО) ТЕРМОДИНАМИКИ



29. Обратимые и необратимые процессы

В термодинамике широко пользуются понятиями обратимости и необратимости того или иного процесса. *Обратимым* называется процесс, который можно реализовать как в прямом, так и в обратном направлениях; при этом не только сама система, но и окружающая среда возвращается точно в первоначальное состояние. Если в результате прямого и следующего за ним обратного процессов в самой системе или в окружающей среде остаются какие-либо не исчезающие изменения, процесс называется *необратимым*. Примером полностью обратимого процесса могут служить колебания математического маятника (без трения). Колебания реального физического маятника, в котором при каждом взмахе часть энергии превращается в теплоту трения, что приводит к постепенному затуханию колебаний, нельзя считать обратимым процессом.

Процессы, протекающие в природе и осуществляемые в производственных условиях, большей частью являются термодинамически необратимыми. Всегда возникает необратимость вследствие трения, теплоизлучения, лучеиспускания и других явлений.

Однако ряд процессов можно вести в таких условиях, в которых отклонения от обратимости будут бесконечно малыми. Примером подобного процесса может служить медленное изотермическое расширение (сжатие) идеального газа. Допустим, что в цилиндре с поршнем, движущимся без трения, находится некоторое количество идеального газа. Вся система помещена в термостат сравнительно больших размеров. Поршень устанавливается на такой высоте, на которой вес его уравновешивает давление газа под поршнем. При последовательном наложении на поршень бесконечно малых грузов будет происходить постепенное (медленное) сжатие газа, причем в каждый отдельный момент времени вес поршня с грузом и давление, а также температура газа и термостата будут отличаться друг от друга на бесконечно малые величины. То же самое будет происходить при медленном расширении газа в результате снятия с поршня грузов малыми порциями. Таким образом, при сжатии и расширении поршень пройдет через одни и те же

последовательные положения, а газ — через одни и те же состояния. После завершения цикла сжатия и расширения никаких изменений ни в цилиндре с газом, ни в термостате происходить не будет. Итак, для обратимости процесса необходимо, чтобы он в каждой самой малой своей стадии был бесконечно близким к равновесному состоянию.

Для практики большой интерес представляют два типа необратимо протекающих процессов.

1. Процессы, для осуществления которых требуется затрата работы извне (например, подъем воды на более высокий уровень, сжатие газа, разложение веществ электрическим током, передача теплоты от тела с более низкой температурой к телу более нагретому, наблюдаемая при работе холодильных машин).

2. Процессы, которые могут протекать самопроизвольно (т. е. сами по себе) в одном направлении и не требуют затраты работы извне. От таких процессов может быть получена некоторая полезная работа. Примерами таких процессов являются: переход теплоты от более нагретого к более холодному телу, диффузия, перепад воды с более высокого на более низкий уровень, переход газа из сосуда с большим давлением в сосуд с меньшим давлением, переход электрического тока от мест с большим потенциалом в места с меньшим его значением, процессы в клетках организмов, приводящие постепенно к старению и отмиранию их и др.

Самопроизвольно протекающие необратимые процессы совершаются до определенного предела. Так, например, электричество перемещается от одной точки пространства к другой до тех пор, пока потенциалы этих точек не станут равными; газ переходит из сосуда в сосуд, пока давление в обоих сосудах не станет одинаковым; теплота переходит от нагретого тела к холодному до выравнивания температур, диффузия веществ происходит до тех пор, пока не сравняются концентрации, и т. д. При этом совершается полезная работа, которая, очевидно, будет тем больше, чем менее равновесна система в начальном состоянии.

Величины различных форм энергии и работы могут рассматриваться как произведение двух величин — *фактора интенсивности и фактора емкости (или экстенсивности)*. Фактор интенсивности характеризует напряжение или потенциал данного вида энергии, например давление газа, температуру тела, потенциал электрического заряда. Факторы интенсивности не зависят от количества вещества, количества электричества, объема и т. д., получивших общее название факторов емкости.

Возможность, направление и предел самопроизвольного протекания процессов перехода энергии или вещества от одной части системы к другой зависят только от соотношения факторов интенсивности. Для каждого самопроизвольно протекающего процесса существует некоторый критерий, определяющий направление возможного самопроизвольного перехода и его предел, т. е. состояние равновесия.

Для перехода теплоты таким критерием является температура, для перехода газа — его давление, для перемещения электричества — потенциал, для процесса диффузии — в растворах — концентрация. Все эти величины являются факторами интенсивности. Соответствуют

щие критерии существуют и для других процессов, протекающих между различными частями системы.

Таким образом, самопроизвольное протекание процессов взаимодействия между различными частями системы возможно только в направлении выравнивания фактора интенсивности для всех частей системы; достижение одинакового значения этого фактора является пределом самопроизвольного течения процесса в данных условиях и, следовательно, условием равновесия.

Это положение неприменимо к гомогенным химическим реакциям и вообще к процессам, протекание которых не вызывается неоднородностью системы.

30. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики характеризует количественное и качественное преобразование внутренней энергии, заключенной в изолированной системе, но ничего не говорит о возможности протекания процессов и направленности их. С точки зрения первого закона одинаково возможны любые преобразования энергии. Однако, как показывает опыт, далеко не все процессы можно реализовать на практике; большинство из них имеет определенную направленность. Второй закон термодинамики, так же как и первый, был сформулирован на основе огромного количества установленных опытным путем закономерностей. Однако в отличие от первого закона, применимого к любым энергетическим процессам, второй закон описывает более специальную (узкую) область, связанную с необратимостью тепловых явлений.

Смысл и значение второго закона термодинамики заключаются в том, что он устанавливает, какие из возможных процессов могут самопроизвольно протекать в данной системе при заданных условиях, какая полезная работа при этом может быть получена, каков предел самопроизвольного течения процессов, т. е. каково состояние равновесия систем при заданных условиях. Второй закон также дает возможность определять, какими должны быть внешние условия, чтобы данный процесс мог протекать в нужном направлении и в требуемой степени.

Для процессов, протекающих с затратой энергии, с помощью второго закона можно определить работу, необходимую для проведения процесса, и зависимость ее от внешних условий. Это имеет большое значение при рассмотрении многих теоретических вопросов физической химии, а также для решения ряда задач прикладного характера.

Второй закон термодинамики носит статистический характер и применим поэтому лишь к системам из большого числа частиц, т. е. таким, поведение которых может быть охарактеризовано законами статистики.

Второй закон имеет несколько равноценных друг другу формулировок:

теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретого тела к более нагретому;

невозможен процесс, единственным результатом которого было бы превращение (на 100%) теплоты в работу;

невозможно построить такую машину (вечный двигатель второго рода), действия которой сводились бы к производству работы только за счет соответствующего охлаждения теплового источника.

С точки зрения первого закона термодинамики такая машина и процесс возможны (работа при поглощении теплоты), но для практики это было равноценно получению работы из ничего, так как всякая машина имела бы практически неисчерпаемый источник теплоты в окружающей среде. Так, используя теплоту воды океана, корабль мог бы двигаться, не нуждаясь в топливе.

Рассмотрим, по какому принципу работает тепловая машина (рис. 26). Любая тепловая машина состоит из трех основных частей: 1) теплоотдачика — тела с более высокой температурой (T_1); 2) рабочего те-

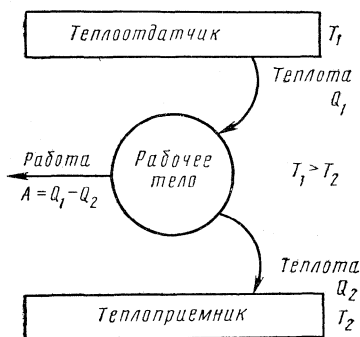


Рис. 26. Принцип работы тепловой машины

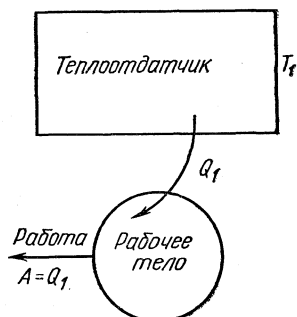


Рис. 27. Принципиальная схема вечного двигателя второго рода

ла (газ, пар, нагретая жидкость и др.); 3) теплоприемника — тела с более низкой температурой (T_2). От теплоотдачика рабочему телу передается теплота Q_1 , но только часть ее превращается в работу, а другая часть Q_2 передается теплоприемнику.

Таким образом, действие тепловой машины заключается не только в получении теплоты от теплоотдачика и в совершении работы, но и в передаче некоторого количества теплоты теплоприемнику, температура которого ниже, чем температура теплоотдачика.

Вечный двигатель второго рода (рис. 27) включает в себя только две части: теплоотдачик и рабочее тело, т. е. предусматривает превращение теплоты в работу при постоянной температуре (без перепада температур), что осуществить невозможно. В отличие от других видов энергии теплоту никогда не удастся полностью (на 100%) превратить в работу, поэтому каждая тепловая машина характеризуется определенной величиной *коэффициента полезного действия* (к. п. д.) η_t . Он представляет собой отношение полученной от машины работы A к количеству поглощенной теплоты Q_1 , но $A = Q_1 - Q_2$, где Q_2 — количество теплоты, отданное теплоприемнику. Следовательно,

$$\eta_t = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{A}{Q_1}. \quad (110)$$

Предельное и максимальное значение к. п. д. тепловых машин, работающих в определенном интервале температур (T_1 и T_2), можно вычислять также по уравнению, предложенному французским инженером С. Карно (см. § 31).

31. Основной термодинамический цикл (цикл Карно) и его к.п.д.

Цикл Карно представляет собой воображаемый (идеальный) термодинамически обратимый круговой процесс, состоящий из двух изотермических и двух адиабатических процессов. Рабочим телом в данном цикле служит 1 кмоль идеального газа, находящийся в идеальном цилиндре. Для выполнения изотермичности теплоотдатчик, от которого отнимается теплота Q_1 , и теплоприемник, которому передается теплота Q_2 , должны быть бесконечно большими.

Схематично цикл Карно изображен на рис. 28. Допустим, что начальное состояние системы характеризуется точкой A (p_1, V_1, T_1). Получив от теплоотдатчика некоторое количество теплоты Q_1 , газ изотермически (при T_1) расширяется до состояния, изображаемого точкой B (p_2, V_2, T_1). Так как температура остается постоянной и запас внутренней энергии системы не изменяется, то вся поглощенная газом теплота Q_1 полностью преобразуется в работу, совершаемую газом против внешних сил.

Согласно (92) работа изотермического расширения одного киломоля идеального газа равна

$$Q_1 = A = 2,303 RT \lg \frac{V_2}{V_1}. \quad (111)$$

Из состояния, изображаемого точкой B , до состояния, характеризующегося точкой C , газ расширяется адиабатически. При этом объем его станет V_3 , давление p_3 , а температура снижается до значения T_2 . Поскольку при адиабатическом расширении ($Q = \text{const}$) газ совершает работу против внешних сил за счет убыли его внутренней энергии, то согласно (97)

$$A_2 = C_v(T_1 - T_2).$$

От состояния C до состояния D газ сжимается изотермически при T_2 . Объем при этом изменяется от V_3 до V_4 . Работа внешних сил полностью преобразуется в теплоту Q_2 , которая передается теплоприемнику. Работа изотермического сжатия 1 кмоль в данном случае равна

$$A_3 = 2,303 RT_2 \lg \frac{V_4}{V_3}.$$

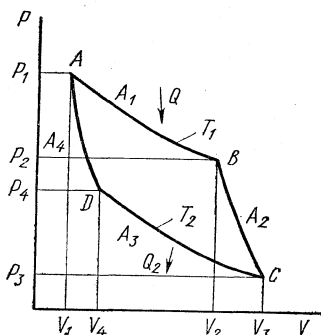


Рис. 28. Цикл Карно ($p-v$)

От состояния D до начального состояния A газ сжимается адиабатически. Под влиянием внешних сил совершается работа

$$A_4 = C_v (T_2 - T_1) = -C_v (T_1 - T_2).$$

Температура при этом поднимается от T_2 до T_1 , а объем изменяется от V_4 до V_1 . Поскольку система пришла в первоначальное состояние, то, следовательно, процесс является круговым. Так как ΔU кругового процесса равно нулю, то, согласно первому закону термодинамики, баланс теплоты равен балансу работы, т. е.

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 + A_3 + A_4.$$

Работы A_2 и A_4 равны по абсолютной величине, но противоположны по знаку, поэтому взаимно уничтожаются. Тогда

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_3;$$

$$Q_1 - Q_2 = 2,303RT_1 \lg \frac{V_2}{V_1} - 2,303RT_2 \lg \frac{V_3}{V_4}. \quad (112)$$

Применяя уравнение адиабаты (96) к адиабатам AD и BC в точках A и D , B и C , получим

$$T_1 V_1^{k-1} = T_2 V_4^{k-1} \quad \text{и} \quad T_1 V_2^{k-1} = T_2 V_3^{k-1}.$$

Разделим второе равенство на первое:

$$\left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{k-1} = \left(\frac{V_3}{V_4} \right)^{k-1} \quad \text{или} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}.$$

Тогда выражение (112) можно записать так:

$$Q_1 - Q_2 = 2,303 R (T_1 - T_2) \lg \frac{V_2}{V_1}.$$

В соответствии со (110), учитывая (111),

$$\eta_t = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}; \quad \eta_t = \frac{2,303R (T_1 - T_2) \lg \frac{V_2}{V_1}}{2,303RT_1 \lg \frac{V_2}{V_1}} \quad \text{или} \quad \eta_t = \frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (113)$$

Данное соотношение справедливо только для некоторой идеальной машины, в основе работы которой лежат строго обратимые процессы. Поскольку $T_1 > T_2$, то к.п. д. машин может изменяться от нуля (при $T_1 = T_2$) до единицы (при $T_2 = 0$). Однако получить наибольший к. п. д. от тепловой машины ($\eta_t = 1$) невозможно, так как нельзя создать теплоприемник с температурой, равной абсолютному нулю.

Итак, даже для самой совершенной (идеальной) тепловой машины существует предел превращения теплоты в работу. Теплота, получаемая от теплоотдатчика, может быть превращена в работу в тем большей степени, чем больше различие в температурах теплоотдатчика и теплоприемника. Там, где нет различия в температурах, т. е. где $T_1 = T_2$,

невозможно превратить теплоту в работу. Только по этой причине нельзя использовать для получения полезной работы колоссальные запасы теплоты, заключенные в водах морей и океанов.

Реальные тепловые машины, работая в том же интервале температур, что и машина Карно (T_1 и T_2), имеют всегда более низкий к. п. д. по сравнению с вычисленным по уравнению (113), так как в них помимо основных процессов протекают еще побочные необратимые процессы, на которые бесполезно затрачивается значительная часть тепла (трение, лучеиспускание, теплоизлучение в окружающее пространство и др.). Например, к.п.д. паровоза составляет всего лишь 7%, а современных тепловозов — 28—30%. Следовательно, к. п. д., определяемый уравнением (113), характеризует тот предел, к которому постоянно надо стремиться при конструировании тепловых машин. Соотношение (113) является *аналитическим выражением второго закона термодинамики*. Поскольку в него не входят величины, зависящие от природы рабочего тела тепловой машины, то можно сделать вывод, что *наибольший коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины не зависит от природы и вида тел и веществ, участвующих в процессе, а зависит только от разности температур теплоотдатчика (T_1) и теплоприемника (T_2)**. Это является также одной из формулировок второго закона термодинамики.

Для бесконечно малого изменения температуры dT работа тоже будет бесконечно малой. Тогда уравнение (113) можно записать так:

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T} \quad \text{или} \quad dA = Q \frac{dT}{T}. \quad (114)$$

Соотношение (114) показывает, что при обратимом перенесении количества теплоты Q от тела с температурой $T + dT$ к телу с температурой T можно получить работу dA . Эта работа называется *максимальной*. Уравнение (114) можно рассматривать как математическую запись второго закона для обратимых процессов. Для любых необратимых процессов

$$dA < Q \frac{dT}{T}, \quad (115)$$

т. е. максимальная работа при необратимом процессе всегда меньше той работы, которая может быть совершена системой, если данный процесс будет обратимым.

32. Свободная и связанная энергия

На основе анализа работы идеальной машины Карно и взаимных превращений различных видов энергии друг в друга был сделан следующий вывод: любая форма энергии может полностью перейти в работу, но теплота преобразуется в другие формы энергии только частич-

* К. п. д. реальных машин, работающих термодинамически необратимо, зависят от природы рабочего вещества.

но. Поэтому внутреннюю энергию системы стали условно представлять в виде суммы двух слагаемых:

$$U = F + TS, \quad (116)$$

где F — свободная энергия, т. е. часть внутренней энергии, способная к превращениям и к производству полезной работы.

Произведение TS характеризует связанную энергию, которая представляет собой остаток внутренней энергии в виде теплоты, неспособной превращаться в работу при постоянной температуре. Величина TS тем больше, чем меньше разность температур в системе; это так называемая обесцененная (т. е. непригодная для работы) часть энергии. Мерой такого «обесценения» энергии является термодинамическая функция S , зависящая от состояния системы и названная Клаузиусом *энтропией* (термин греческого происхождения, означающий «обращать внутрь»). Энтропия — мера связанной энергии TS^* . Чем больше S , тем больше величина связанной энергии, тем меньше свободная энергия системы (подробнее об энтропии см. § 34 и 35).

Свободная энергия F заключена в системе в виде потенциальной энергии. Она убывает по мере совершения системой работы. На опыте (или расчетным путем) определяют изменение свободной энергии $\Delta F = F_2 - F_1$ в результате того или иного процесса, где F_1 — запас свободной энергии системы в начальном состоянии, а F_2 — запас этой энергии в конечном состоянии.

В термодинамических системах могут самопроизвольно возникать и протекать только те физические и химические процессы, при которых свободная энергия системы уменьшается. Следовательно, условием самопроизвольно протекающих процессов является убыль свободной энергии системы, т. е. $\Delta F < 0$. Если же внешние силы совершают работу над системой (например, сжатие газа до малого объема), то запас свободной энергии в системе возрастает и $\Delta F > 0$.

Таким образом, ΔF характеризует «работоспособность» системы, а в случае химических реакций — способность веществ вступать в реакцию. Знак ее указывает на направленность процесса. В термодинамических системах вследствие самопроизвольного протекания процессов свободная энергия, постепенно уменьшаясь, достигает при заданных условиях некоторого минимального значения. Система при этом становится термодинамически устойчивой, т. е. приходит в состояние термодинамического равновесия.

Изменение внешних условий нарушает равновесие, в результате чего в системе возникают процессы, снова приводящие свободную энергию к минимуму при изменившихся условиях. *Принцип минимума свободной энергии* широко используется в физической химии и технологии. Он указывает направление в данной системе процессов, определяет условия равновесия систем. Согласно принципу минимума свободной энергии наиболее вероятное и устойчивое состояние термодинамической системы соответствует минимуму свободной энергии в ней.

* Фактором интенсивности связанной энергии является температура T , а фактором емкости — энтропия системы S .

По этой причине большинство веществ, образующихся в результате экзотермических реакций, является термодинамически устойчивым, так как обладает малым запасом свободной энергии. Наоборот, сильно эндотермические соединения неустойчивы, так как поглощенная при их образовании теплота вызывает увеличение запаса свободной энергии. Указанные вещества стремятся тем или иным путем выделить часть свободной энергии и перейти в термодинамически устойчивое состояние. Примером таких соединений могут служить взрывчатые вещества, получающиеся с поглощением большого количества теплоты. Все они легко разлагаются (при ударе, детонации) с освобождением энергии.

Применительно к химическим процессам второй закон термодинамики формулируется так:

в системе всякое химическое, взаимодействие между веществами протекает только в том направлении, при котором система совершает («отдает») работу или, что то же, когда в системе происходит уменьшение свободной энергии, т.е. той части энергии, которая способна совершать работу.

33. Термодинамические потенциалы

Химические процессы характеризуются изменением величин термодинамических потенциалов. Термодинамическими потенциалами являются: внутренняя энергия, энтальпия, изохорно-изотермический потенциал F и изобарно-изотермический потенциал G . Часто термин термодинамические потенциалы применяется в более узком смысле, т. е. имеют в виду только оба изотермических потенциала. Важное значение термодинамических потенциалов заключается в том, что в самопроизвольно идущих (до определенного предела) процессах при сохранении соответствующих параметров постоянными эти потенциалы уменьшаются и достигают при данных условиях некоторого минимального значения. Изохорно-изотермический потенциал F , применяющийся при рассмотрении процессов, происходящих при постоянных температуре и объеме, иначе называют *изохорным потенциалом*, а также свободной энергией или свободной энергией при постоянном объеме. Он определяется согласно (116) соотношением

$$F = U - TS. \quad (117)$$

Изменение F для процессов, совершающихся при $t = \text{const}$ и $v = \text{const}$, равно

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (118)$$

Максимальная работа процесса при указанных условиях

$$A_{\text{м}} = -\Delta F. \quad (119)$$

Изобарно-изотермический потенциал G , применяющийся при рассмотрении процессов, происходящих при постоянных температуре и давлении, называют *изобарным потенциалом*, а также свободной

энергией при постоянном давлении или свободной энтальпией. Он определяется соотношениями

$$G = U - TS + pv; \quad G = F + pv \text{ или } G = i - TS.$$

Изменение G для процессов, совершающихся при $t = \text{const}$ и $p = \text{const}$, равно

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta v \quad (120)$$

или

$$\Delta G = \Delta i - T\Delta S. \quad (121)$$

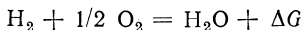
Максимальная работа изобарно-изотермического процесса

$$A'_m = -\Delta G.$$

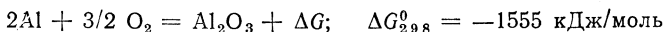
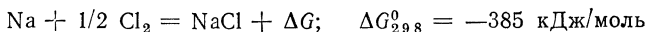
Согласно (119) и (120) $A'_m = A_m - p\Delta v$, т. е. максимальная полезная работа изобарно-изотермического процесса равна максимальной работе A_m за вычетом работы против внешнего давления.

Являясь частью внутренней энергии системы, способной превращаться в полезную работу, величины ΔF и ΔG данного химического процесса служат мерой химического сродства реагирующих веществ, т. е. мерой их реакционной способности. Чем больше абсолютные величины ΔF и ΔG реагирующей системы, тем полнее вступают в реакцию вещества, тем больше значение работы данного химического процесса. Наоборот, вещества, реагирующие между собой недостаточно энергично, претерпевают небольшое изменение свободной энергии.

Величины изменения свободной энергии ряда соединений при образовании 1 моля вещества из простых веществ при стандартных условиях (25° С или 298 К и $p = 101325$ Па) приведены в таблицах термодинамических величин и обозначаются ΔG_{298}^0 и ΔF_{298}^0 (кДж/моль) (ΔF_{298}^0 и ΔG_{298}^0 простых веществ условно приняты равными нулю)*. Все реакции, сопровождающиеся большой убылью свободной энергии, протекают до конца, приобретая иногда характер взрыва. Например, образование воды, поваренной соли, оксида алюминия из простых веществ происходит с большой потерей свободной энергии:

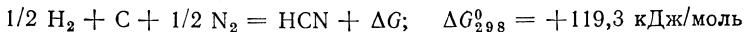


При стандартных условиях для этой реакции $\Delta G_{298}^0 = -238,0$ кДж/моль:



Все приведенные реакции протекают при стандартных условиях самопроизвольно и бурно, доходят почти до конца.

Образование оксида N_2O и цианистого водорода HCN из простых веществ сопровождается увеличением свободной энергии:



* В некоторых справочниках и учебниках изменение изобарного потенциала при стандартных условиях обозначают ΔZ_{298}^0 .

В данном случае для того чтобы совершались эти реакции, должна быть затрачена работа, которая пойдет на увеличение свободной энергии образующихся веществ. Следовательно, реакции образования HCN и N_2O из простых веществ самопроизвольно протекать не могут. Кроме того, положительный знак при ΔG_{298}^0 показывает, что указанные соединения термодинамически неустойчивы.

Итак, величина изменения свободной энергии системы является мерой реакционной способности взаимодействующих веществ, а знак ее указывает направленность процесса. Изменение свободной энергии какой угодно сложной химической реакции при стандартных условиях можно рассчитать, пользуясь законом Гесса, алгебраически суммируя табличные значения ΔG_{298}^0 участвующих веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов в данной реакции (ΔG_{298}^0 исходных веществ берут со знаком минус, а ΔG_{298}^0 продуктов — со знаком плюс).

Изменение свободной энергии химических реакций, так же как и тепловой эффект их, зависит от температуры. Температурная зависимость ΔG для ряда веществ при нормальном давлении приводится в таблицах или выражается графически. Характер этого изменения у различных веществ неодинаков, вследствие чего одна и та же реакция в одних условиях самопроизвольно протекать не может, а при других (измененных) ее протекание становится возможным.

Подсчитав ΔF или ΔG или определив эти величины графически для реакций, которые возможны в данной системе (например, в доменной или мартеновской печах), можно решать вопросы, какие из них могут протекать при заданных условиях или как надо изменить условия, чтобы в системе могли протекать необходимые процессы в нужном направлении, т. е. становится возможным управление сложными физико-химическими процессами в условиях производства.

34. Энтропия и ее изменение при различных процессах

Ранее указывалось (см. § 32), что *энтропия* — термодинамическая функция S , зависящая от состояния системы и являющаяся мерой связанной энергии системы. Энтропия — свойство, не поддающееся непосредственному измерению. Однако энтропию можно вычислить по параметрам состояния, доступным для измерения, и выразить S как функцию этих параметров. Изменение энтропии, как и изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ и энтальпии $\Delta i = i_2 - i_1$, не зависит от пути процесса, а зависит лишь от начального и конечного состояний системы, т. е. $\Delta S = S_2 - S_1$.

Энтропией вещества или системы называется такое свойство, которое характеризует степень хаотичности расположения частиц в веществе или тел в системе. Причем, чем более хаотически расположены частицы в веществе или тела в системе, тем больше энтропия системы в таком состоянии. Всякая изолированная система с течением времени переходит от неравновесных состояний к термодинамически равновесному состоянию. Однако чем ближе состояние системы к термодинамически равновесному, тем больше степень хаотичности расположения частиц в веществе или тел в системе. Таким образом, самопроиз-

гольные (необратимые) процессы в изолированной системе протекают только в направлении возрастания энтропии системы. В момент достижения термодинамического равновесия энтропия изолированной системы достигает максимального значения и направленные процессы в системе прекращаются. Вычислив при данных условиях разность энтропий $\Delta S = S_2 - S_1$, где S_1 — энтропия начального состояния, а S_2 — энтропия конечного состояния системы, можно решить вопрос, в каком направлении возможен переход системы при заданных условиях.

Если $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$, т. е. энтропия в конечном состоянии (2) больше, чем в начальном (1), то возможен только процесс $1 \rightarrow 2$, т. е. переход системы из начального состояния в конечное, так как при этом энтропия системы возрастает.

Если $\Delta S = S_2 - S_1 < 0$, то возможен только процесс $2 \rightarrow 1$. При $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$ начальное и конечное состояния изолированной системы отвечают состоянию равновесия. Поэтому самопроизвольные (односторонние) процессы в такой системе невозможны, а возможны лишь термодинамически обратимые процессы, при которых термодинамически равновесное состояние системы не нарушается и энтропия ее не изменяется.

Абсолютная величина ΔS указывает на термодинамическую отдаленность изолированной системы от состояния равновесия и является термодинамической характеристикой возможности протекания процесса в ней в данном направлении.

Для термодинамически обратимых процессов бесконечно малое изменение энтропии dS определяется соотношением

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (122)$$

Следовательно, энтропия измеряется в тех же единицах, что и теплоемкость: Дж/(моль·К) или Дж/(кг·К).

При необратимом процессе рабочее тело за один бесконечно малый цикл поглощает от теплоотдатчика меньше, а отдает теплоприемнику больше теплоты, чем при обратимом процессе. Тогда равенство (122) в применении к необратимым процессам превращается в неравенство

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (123)$$

Объединяя выражения (122) и (123), получим

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (124)$$

где знак равенства относится к обратимым, а знак неравенства — к необратимым процессам.

Для адиабатно изолированной системы $\delta Q = 0$ соотношение (124) записывается так:

$$dS \geq 0 \text{ или } \Delta S = S_2 - S_1 \geq 0.$$

Следовательно, при обратимых процессах, протекающих в адиабатно изолированной системе, энтропия системы не изменяется:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0 \text{ или } S_2 = S_1.$$

При необратимых (самопроизвольных) процессах энтропия адиабатно изолированной системы только возрастает:

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0 \text{ или } S_2 > S_1.$$

С помощью первого закона термодинамики можно выразить энтропию через другие термодинамические параметры. Рассмотрим изохорический процесс. Согласно (80) $\delta Q = dU + \delta A$, но $\delta A = p dv$. При $v = \text{const}$ $\delta A = 0$, $\delta Q = dU$. В соответствии с (122) $\delta Q = T dS$, $T dS = dU$, но $dU = C_v dT$, тогда $T dS = C_v dT$, а $dS = C_v \frac{dT}{T}$.

После интегрирования получим

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (125)$$

Так как $C_v = C_p - R$, то $S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{T_2}{T_1}$. Согласно закону Шарля, $p_2/p_1 = T_2/T_1$ при $v = \text{const}$. Тогда

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (126)$$

Соотношение (126) выражает функциональную зависимость изменения энтропии $\Delta S = f(T, p)$ при $v = \text{const}^*$.

При изобарном процессе $p = \text{const}$, следовательно,

$$T dS = C_v dT + p dv,$$

откуда

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv.$$

Из уравнения состояния для 1 кмоль газа $p = RT/V$, тогда

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v}.$$

После интегрирования

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (127)$$

Согласно закону Гей-Люссака, $V_2/V_1 = T_2/T_1$, тогда

$$S_2 - S_1 = (C_v + R) \ln \frac{T_2}{T_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (128)$$

* Интегрирование в данном случае и для всех последующих процессов проводится при допущении, что C_p и C_v не зависят от температуры, что справедливо только для узкого интервала температур.

Соотношение (127) выражает функциональную зависимость изменения энтропии для изобарного процесса $\Delta S = f(T, v)$ при $p = \text{const}$. При изотермическом процессе $t = \text{const}$, $U = \text{const}$, а $dU = 0$. Тогда $TdS = pdV$. Подставив $p = \frac{RT}{V}$, получим $TdS = RT \frac{dV}{V}$, а $S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1}$. Но $R = C_p - C_v$, тогда $S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} - C_v \ln \frac{V_2}{V_1}$. Согласно закону Бойля — Мариотта, при $t = \text{const}$ $V_2/V_1 = p_1/p_2$, следовательно,

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} - C_v \ln \frac{p_1}{p_2} \quad \text{или} \quad S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{V_2}{V_1} + C_v \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (129)$$

Соотношение (129) выражает функциональную зависимость изменения энтропии $\Delta S = f(p, v)$ при $t = \text{const}$.

При обратимых фазовых превращениях, происходящих при $T = \text{const}$ (плавление, испарение, кристаллизация, сублимация), изменение энтропии подсчитывается по формуле

$$S_2 - S_1 = \int \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q = \frac{Q}{T},$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}, \quad (130)$$

где Q — тепловой эффект фазового перехода; T — абсолютная температура, при которой протекает процесс.

Если система состоит из нескольких частей, то энтропия всей системы равна сумме энтропий ее отдельных составных частей, т. е.

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$$

Так, например, при смешении двух газов в количестве n_1 и n_2 молей при постоянных температуре T и общем давлении p каждый газ изменяет свой объем от первоначального до объема смеси, равного сумме исходных объемов газа. Изменение энтропии при смешении равно сумме изменений энтропий каждого газа при его изотермическом расширении. В соответствии с (127), учитывая числа молей газа и что $T_1 = T_2$, это изменение равно

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_1} + n_2 R \ln \frac{v_1 + v_2}{v_2}, \quad (131)$$

где v_1 — объем первого газа; v_2 — объем второго газа до смешения; $v_1 + v_2$ — объем смеси газов.

35. Диаграмма $T-S$ (тепловая диаграмма). Расчеты по $T-S$ -диаграмме

Согласно формуле (122) теплота может быть представлена произведением абсолютной температуры тела на изменение (приращение) энтропии в процессе

$$\delta Q = TdS.$$

На диаграмме, построенной в координатах T (ордината) — S (абсцисса), удобно графически определять расход тепла в том или ином процессе (диаграмма $p-v$ позволяет определять работу процессов). Рассмотрим, как изображаются на диаграмме $T-S$ различные процессы.

Изохорный процесс ($v = \text{const}$). Построение изохоры в $T-S$ -координатах удобно произвести на основании уравнения (125):

$$\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Задаваясь различными температурами (T'_2, T''_2, T_2) (начальная температура T_1 предполагается известной), подсчитывают для данного

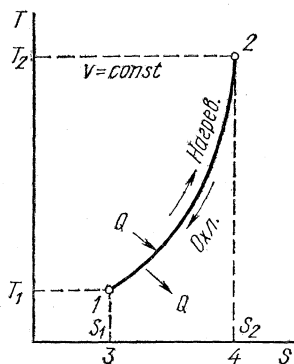


Рис. 29. Изохора в $T-S$ -координатах

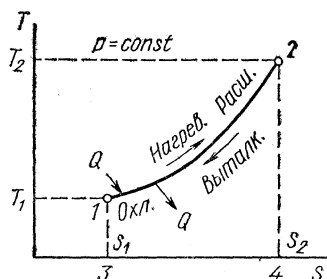


Рис. 30. Изобара в $T-S$ -координатах

рабочего тела в известном интервале температур величину $\ln \frac{T_2}{T_1}$ и определяют изменение энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$. Наносят отдельные точки на $T-S$ -диаграмму и соединяют их между собой плавной кривой (рис. 29). В результате получают изохору процесса, которая является логарифмической кривой.

Площадь под кривой процесса (пл. 1 2 4 3) представляет собой количество теплоты, которое подводится к телу при нагревании или отводится от него при охлаждении. (При подведении теплоты ΔS увеличивается, а при отводе уменьшается.)

Изобарный процесс ($p = \text{const}$). В соответствии с уравнением (128)

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

строят в системе $T-S$ изобару, задаваясь значениями температур T'_2, T''_2, T_2 (при известном T_1) и вычисляя для них величины ΔS . Изобара, так же как и изохора, в системе $T-S$ представляет логарифмическую кривую (рис. 30). Площадь под кривой (пл. 1 2 4 3) представляет собой величину подведенной теплоты при процессе расширения, протекающего с ростом температуры, или отведенной теплоты при процессе охлаждения газа (или выталкивания).

При расширении (нагреве) ΔS увеличивается, а при охлаждении (выталкивании) ΔS уменьшается. Изохора располагается круче изобары, так как при одном и том же изменении температур от T_1 до T_2 изменение энтропии в изобарном процессе больше, чем изменение энтропии в изохорном процессе:

$$\frac{\Delta S_p}{\Delta S_v} = \frac{C_p}{C_v} = k, \text{ а } \Delta S_p = k \Delta S_v,$$

т. е. при одном и том же изменении температур (рис. 31) $\Delta S_p > \Delta S_v$ в k раз, где k — коэффициент Пуассона ($k > 1$).

Площадь, расположенная под кривой $v = \text{const}$ (1 2v 4 3), соответствует расходу теплоты в этом процессе нагревания (уравнение (82)) $Q_v = C_v (T_2 - T_1)$.

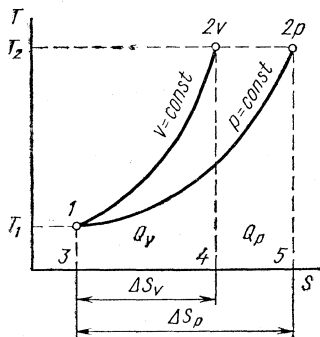


Рис. 31. Взаимное расположение изохоры и изобары в T — S -координатах

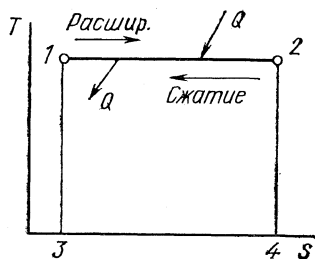


Рис. 32. Изотерма в T — S -координатах

Аналогично площадь, расположенная под кривой $p = \text{const}$ (1 2p 5 3), соответствует расходу теплоты $Q_p = C_p (T_2 - T_1)$ (уравнение 90).

Изотермический процесс ($T = \text{const}$). На T — S -диаграмме изотерма выражается горизонтальной линией, параллельной оси абсцисс (S) (рис. 32). Площадь под линией процесса (1 2 4 3) соответствует количеству подведенной (при расширении) или отведенной (при сжатии) теплоты. При подведении теплоты ΔS увеличивается, следовательно, направление процесса слева направо соответствует расширению газа, а справа налево — сжатию (с отводом тепла).

Адиабатный процесс ($\delta Q = 0$, а $S_2 = S_1$). На T — S -диаграмме этот процесс изображается вертикальной линией, параллельной оси ординат (рис. 33). Площадь под линией процесса отсутствует ($\delta Q = 0$). При движении вверх (1) происходит увеличение температуры, а следовательно, уменьшение объема (сжатие), а при движении вниз (2) протекает процесс расширения и понижение температуры.

Цикл Карно на диаграмме T — S изображается в виде прямоугольника 1 2 3 4 (рис. 34), площадь которого представляет собой полез-

ный расход теплоты ($Q_1 - Q_2$); подведенная теплота (Q_1) соответствует пл. 5 1 2 6; отведенная (Q_2) — пл. 5 4 3 6. К.п.д. цикла равен

$$\eta_t = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\text{пл. } 1234}{\text{пл. } 5126}.$$

Для воздуха и ряда других газов имеются $T - S$ -диаграммы, снабженные масштабной сеткой изохор, изобар и изотерм, с помощью

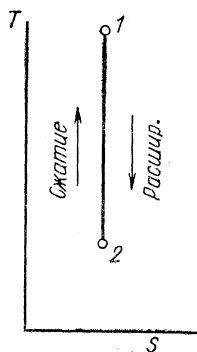


Рис. 33. Адиабата в $T-S$ -координатах

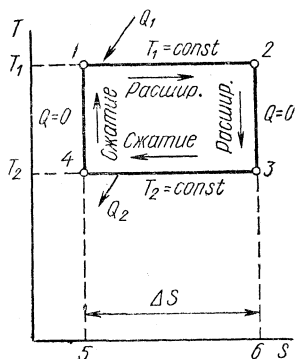


Рис. 34. Цикл Карно (диаграмма $T-S$)

которых, не прибегая к сложным аналитическим расчетам, можно легко и достаточно быстро определять требуемые параметры, а также изображать и рассчитывать процессы и циклы различных тепловых устройств.

Вопросы для повторения

1. Какие процессы называются термодинамически обратимыми, необратимыми?
2. Что такое самопроизвольно протекающие необратимые процессы? Каково направление их и предел протекания?
3. В чем заключается смысл и значение второго закона термодинамики?
4. Приведите формулировки II закона термодинамики.
5. По какому принципу работает тепловая машина и как можно определить ее к. п. д.?
6. Охарактеризуйте термодинамический цикл Карно. Чему равен к. п. д. этого цикла?
7. Как можно термодинамически обосновать недостижимость температуры абсолютного нуля?
8. Что называется свободной и связанной энергией системы? В чем заключается принцип минимума свободной энергии системы?
9. Что называется изохорным и изобарным термодинамическими потенциалами?
10. Что такое энтропия? Что характеризует изменение энтропии?
11. Как подсчитывается изменение энтропии в изохорном, изобарном, изотермическом и адиабатическом процессах? Чему равно изменение энтропии при фазовом переходе?
12. Что такое $T-S$ -диаграмма? Как изображаются различные процессы на такой диаграмме?

Глава IV

ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ ПАРОВ

36. Характеристика влажного и сухого насыщенного пара. Перегретый пар

Известно, что все вещества в зависимости от физических условий (температуры, давления) могут находиться в твердом, жидком или газообразном агрегатном состоянии (фазах). Переход из одного агрегатного состояния в другое называется *фазовым переходом*. Так, например, переход фазы в газообразную называют *парообразованием*, а переход газообразной фазы в жидкую — *конденсацией*. Сущность процесса испарения и конденсации изложена ранее (см. § 14). Пар, находящийся в соприкосновении с жидкостью и насыщающий пространство над ее поверхностью, называют *влажным насыщенным паром*. Влажный насыщенный водяной пар представляет собой смесь пара и мельчайших капель воды. Вода находится либо в виде взвешенных частиц (капель), либо струйками стекает по стенкам сосуда. Находящаяся в равновесии с паром вода является примером *насыщенной жидкости*.

Количество частиц жидкости в паре определяет *степень сухости (или влажности) пара*. Если жидкость подогревать при постоянном давлении, то скорость движения молекул в объеме будет возрастать и увеличивается парообразование. При определенной температуре, строго соответствующей давлению, при котором происходит парообразование, процесс испарения переходит в процесс кипения.

Кипение — интенсивный переход жидкости в пар не только с поверхности, но и со всего объема, сопровождающийся быстрым образованием и ростом пузырьков пара. Температура и давление, при котором происходит кипение, связаны между собой. Их называют *температурой и давлением насыщения* и обозначают соответственно t_n и p_n . Чем выше давление, при котором кипит жидкость, тем, соответственно, выше и температура ее кипения. При увеличении подвода тепла к кипящей жидкости парообразование протекает интенсивней. Однако температура пара и воды будет все же оставаться постоянной до тех пор, пока последняя капля жидкости не испарится.

Пар, не содержащий в своем составе частиц воды, но имеющий температуру и давление насыщения, называют *сухим насыщенным паром*. Количество сухого пара, так же как и количество влаги в процессе парообразования, может изменяться от нуля до единицы.

Допустим, что в 1 кг пара заключается x кг сухого насыщенного пара и $(1-x)$ кг влаги. Тогда величина x называется *паросодержанием* или *степенью сухости пара*, а величина $(1-x)$ — *влажностью* или *степенью влажности пара*. Величина x — один из главных параметров влажного насыщенного пара; его состояние нельзя определить, если не известна степень сухости насыщенного пара. В технических расчетах x и $(1-x)$ выражают в долях единицы, а иногда — в процентах. Например, если $x = 0,88$, то $(1-x) = 0,12$, т. е. пар состоит из 88% сухого пара и 12% воды. Состояние насыщенного пара неустойчиво. Малейшее изменение условий, в которых находится такой пар, либо приводит к конденсации (т. е. к увеличению количества частиц жидкости за счет уменьшения количества молекул пара), либо к парообразованию (т. е. к увеличению количества молекул пара за счет уменьшения количества частиц жидкости).

Если сухой насыщенный пар нагревать при постоянном давлении, то температура его будет повышаться, а объем увеличиваться. В результате сухой насыщенный пар перейдет в *состояние перегретого*. Степень перегрева пара Δt определяется разностью температур:

$$\Delta t = t_{п.п} - t_n,$$

где $t_{п.п}$ — температура перегретого пара, °C; t_n — температура насыщенного пара, °C. Водяной пар получают в паровых котлах различных типов и широко используют как в качестве рабочего тела в паровых двигателях, так и в качестве теплоносителя в теплообменных аппаратах. Перегрев пара осуществляется в пароперегревателях, куда он поступает из котла во влажном насыщенном состоянии. В пароперегревателях пар сначала подсушивается, т. е. из него полностью удаляется влага, а затем перегревается до заданной температуры. Расход теплоты на перегрев $Q_{пер}$ определяется выражением

$$Q_{пер} = i_{п.п} - i'' = \bar{C}_p (t_{п.п} - t_n),$$

где $i_{п.п}$ — энтальпия перегретого пара; i'' — энтальпия сухого насыщенного пара; \bar{C}_p — средняя теплоемкость перегретого пара при $p = \text{const}$.

Полный расход теплоты на получение 1 кг перегретого пара данного давления p и температуры $t_{п.п}$ из воды, взятой при 0° C, будет равен

$$i_{п.п} = i' + l_{исп} + Q_{пер} = i'' + \bar{C}_p (t_{п.п} - t_n),$$

где i' — энтальпия жидкости, а $l_{исп}$ — скрытая теплота парообразования или испарения.

Водяной пар, имея высокое давление и относительно низкую температуру, является реальным газом. Следовательно, для определения параметров состояния водяного пара нельзя использовать уравнение состояния идеального газа, так как для пара $pV \neq RT$.

Для сухого насыщенного пара немецкий теплотехник Мольте предложил уравнение состояния

$$p^{15/16} v'' = 1,7235,$$

где p — давление, кГ/см^2 ; v'' — удельный объем сухого насыщенного пара.

Советские ученые М. П. Вукалович и И. И. Новиков в 1939 г. предложили одно из наиболее точных уравнений состояния для реальных газов с учетом ассоциации и диссоциации их молекул, которое можно также применить для расчета параметров перегретого водяного пара:

$$pv = 47,053T - \frac{1}{v} \left\{ \left(63,2 + \frac{10\,390,08}{(T/100)^{2,468}} - 0,04235T \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{v} \left[\frac{9,35107}{(T/100)^{2,468}} - \left(1 - \frac{21,5}{T^{0,5}} \right) \left(\frac{91\,786}{(T/100)^{5,936}} \right) \left(1 + \frac{0,0027}{v} \right) \right] \right\}.$$

В связи с тем что практическое применение этого уравнения в приведенном виде затруднено, с его помощью были вычислены значения основных физических величин перегретого водяного пара при различных p и T . Составленные таблицы и построенные диаграммы на основе уравнения Вукаловича и Новикова позволяют сравнительно легко производить расчеты процессов изменения состояния водяного пара.

37. Процесс парообразования на $p-v$ -диаграмме

При рассмотрении процесса парообразования на $p-v$ -диаграмме примем следующие обозначения: все параметры жидкости при 0°С отмечают индексом «ноль» (v_0, S_0, i_0 и т. д.); параметры при температуре насыщения — одним штрихом (v', S', i' и т. д.), — параметры сухого насыщенного пара — двумя штрихами (v'', S'', i'' и т. д.); параметры влажного насыщенного пара — индексом x (v_x, S_x, i_x и т. д.); параметры перегретого пара — без индекса (v, S, i и т. д.).

Допустим, что в цилиндре под поршнем (рис. 35) находится 1 кг воды при 0°С , которую нужно превратить в пар. К поршню цилиндра приложена сила P , обеспечивающая постоянное давление внутри цилиндра. По оси абсцисс откладываются удельный объем воды и образовавшегося пара, а по оси ординат — давление в цилиндре. Поскольку объем воды при невысоких давлениях чрезвычайно мал по сравнению с объемом насыщенного пара того же давления, то на диаграмме невозможно соблюсти точные пропорции между указанными объемами.

Вначале вода подогревается от 0°С до температуры кипения. В этом интервале изменение объема столь мало, что показать его на диаграмме невозможно. Поэтому рассмотрение процесса парообразования на $p-v$ -диаграмме начинают с момента кипения воды (точка $1'$). При этом 1 кг воды при температуре и давлении насыщения (p_1 и t_1) занимает в цилиндре объем v_1' . Практически в цилиндре в этот момент находится только вода. При дальнейшем подводе теплоты к цилиндру

происходит постепенное превращение воды в пар. Процесс парообразования при постоянном давлении p_1 протекает по изобаре $1' - 1''$. Одновременно эта изобара является и изотермой, так как подводенная в это время теплота расходуется не на повышение температуры воды и пара, а только на преодоление сил притяжения между молекулами и на работу расширения пара. В это время в цилиндре находятся вода и пар, т. е. влажный насыщенный пар. Образующийся пар, расширяясь, передвигает поршень слева направо. Объем и количество пара увеличиваются, пар становится суше, так как воды в цилиндре остается все меньше. В точке $1''$ последняя капля жидкости превращается в пар. В этот момент 1 кг жидкости превращается в 1 кг сухого насыщенного пара. Цилиндр теперь заполняет только сухой насыщенный пар при температуре и давлении насыщения с параметрами p_1 , v_1' , t_1 .

Состояние сухого насыщенного пара неустойчиво. Процесс от точки $1''$ может идти вправо — в направлении перегрева пара, или влево — в направлении его конденсации. Если к цилиндру продолжать подвод теплоты при постоянном давлении, то процесс перегрева сухого насыщенного пара пойдет по изобаре $1'' - 1$, которая уже не будет одновременно изотермой, как это было при парообразовании по линии $1' - 1''$, потому что подводенная к сухому пару теплота затрачивается на повышение температуры, т. е. на перегрев пара.

Рассмотрим, как будет проходить процесс превращения 1 кг воды в пар при более высоком давлении p_2 . Известно, что с повышением давления повышается и температура кипения. Вода при этой более высокой температуре будет иметь больший удельный объем, поэтому точка $2'$, определяющая начало кипения, в данном случае располагается правее точки $1'$. Дальнейший процесс испарения воды, протекающий по изобаре $2' - 2''$, аналогичен рассмотренному выше процессу при p_1 . Однако с повышением давления плотность сухого насыщенного пара увеличивается, а его удельный объем уменьшается. Поэтому точка $2''$ находится левее точки $1''$, и изобара $2' - 2''$ окажется короче изобары $1' - 1''$.

Если провести процесс испарения еще при более высоком давлении p_3 , то точка начала кипения $3'$ сильнее сдвинется вправо, а точка окончания испарения $3''$ — влево. Изобара $3' - 3''$ станет короче по сравнению с изобарой $2' - 2''$.

Таким образом, из диаграммы видно, что с повышением давления отрезки, лежащие между точками начала кипения воды и полного ее испарения, укорачиваются. При определенной температуре и соответствующем давлении разность объемов воды v' и пара v'' станет рав-

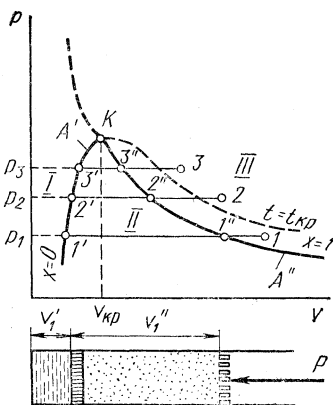


Рис. 35. Диаграмма ($p - v$) состояния водяного пара

ной нулю. Точки начала кипения и конца парообразования совпадут (точка K). Точку K на диаграмме парообразования называют *критической точкой*. Она характеризует критическое состояние вещества, поэтому параметры этого состояния называют *критическими* (см. § 9).

В критической точке исчезает различие между жидкостью и ее насыщенным паром. Значения удельных объемов жидкости и пара, а также их плотностей становятся равными (см. § 12). При температурах критической и выше вода ведет себя как газ, т. е. с повышением давления объем ее уменьшается.

Изотерма, проходящая через точку K , называется критической (показана пунктиром на рис. 35). Условно она делит область перегретого пара на две части. Слева от нее находится перегретый пар, имеющий температуру ниже критической. Его легко перевести в жидкость повышением давления при постоянной температуре. При этом перегретый пар, пройдя состояние вода + насыщенный пар, превращается в жидкость.

Справа от критической изотермы находится пар по свойствам, приближающимся к идеальному газу. Для того чтобы превратить его в жидкость, сначала снижают температуру до температуры ниже критической (давление при этом снижается). Затем изотермически сжимают, переводят в состояние вода + пар. Насыщенный пар превращается в воду. Для водяного пара критические параметры равны: $t_{кр} = 374,15^\circ \text{C}$; $p_{кр} = 22,1 \text{ МН/м}^2$; $v_{кр} = 0,00326 \text{ м}^3/\text{кг}$.

Если точки начала кипения воды $1'$, $2'$, $3'$ и точку K (см. рис. 35) соединить между собой, то получим плавную кривую — линию A' , называемую *левой* или *нижней пограничной кривой*. Соединяя точно так же точки полного испарения воды $1''$, $2''$, $3''$ и точку K , получим еще одну плавную кривую — линию A'' , называемую *правой* или *верхней пограничной кривой*. Кривая A' является линией нулевого паросодержания или линией жидкости на границе испарения. Это означает, что при любых значениях p и v' в любой точке линии A' паросодержание $x = 0$.

Кривая A'' является линией сухого насыщенного пара. Это линия, на которой при любых значениях p и v'' паросодержание $x = 1$.

Пограничными эти кривые называются потому, что они делят диаграмму на три следующие области: I — область жидкости (в данном случае воды), расположенную слева от кривой A' ; II — область насыщенного пара, расположенную между пограничными кривыми A' и A'' ; III — область перегретого пара, находящуюся правее кривой A'' .

38. Процесс парообразования на T — S -диаграмме

Процесс парообразования воды в системе координат T — S изображен на рис. 36. Диаграмму T — S строят, откладывая значения энтропии начала и конца кипения для различных температур. При построении p — v -диаграммы пренебрегали подогревом воды от 0°C до температуры кипения, поскольку увеличение объема ее в этот период незначительно. Такое же допущение нельзя сделать при построении

энтропийной диаграммы, так как на приращение энтропии в период подогрева жидкости затрачивается большое количество тепла.

За начало отсчета обычно принимают состояние воды при $t = 0^\circ \text{C}$ (273 K). Допускается, что при 0°C для любого давления внутренняя энергия, энтальпия и энтропия равны нулю:

$$U_0 = 0; \quad i_0 = 0, \quad S_0 = 0.$$

На диаграмме начало подогрева воды характеризуется точкой a с параметрами $S_0 = 0$ и $t_0 = 0$. Процесс подогрева жидкости протекает при постоянном давлении по изобаре ab'_1 . На подогрев воды затрачивается теплота Q , численно равная площади $0ab'_1g$, которую называют *теплотой жидкости*.

Применим к этой теплоте первый закон термодинамики:

$$Q = p(v' - v_0) + (U' - U_0),$$

где $p(v' - v_0)$ — работа расширения 1 кг воды при нагревании от 0°C до температуры кипения; $U - U_0$ — изменение внутренней энергии 1 кг воды в том же интервале температур.

Однако расширение жидкости при ее нагревании от 0°C до температуры кипения так незначительно, что работу расширения можно считать равной нулю. При этом выражение для Q примет вид

$$Q = U' - U_0.$$

Но по условию внутренняя энергия воды при 0°C равна нулю: $U_0 = 0$. Поэтому $Q = U'$. Вся теплота, затраченная на подогрев от 0°C до температуры кипения (насыщения), расходуется на увеличение внутренней энергии воды, т. е. на увеличение теплового движения молекул. Количество теплоты Q , затраченное на изобарный подогрев жидкости, можно также выразить через разность энтальпий, используя формулу (89):

$$Q = i' - i_0,$$

где i' и i_0 — энтальпии воды соответственно при температуре кипения и при 0°C . Но по принятому условию $t_0 = 0$, тогда $Q = i'$.

Учитывая сказанное, можно записать, что $U' = i'$, т. е. внутренняя энергия воды при температуре кипения равна ее энтальпии.

Нагревание жидкости от 0°C до температуры кипения (T_n) сопровождается приращением энтропии, которое можно вычислить с учетом, что $S_0 = 0$ из соотношения (128), и тем самым определить соответствующую точку на диаграмме (b'_1):

$$S = C_p \ln \frac{T}{273},$$

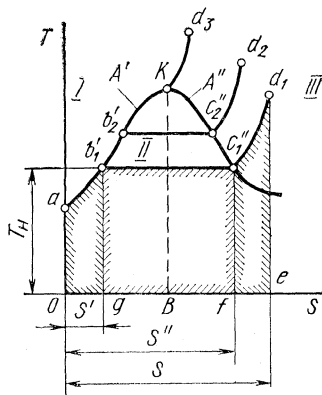


Рис. 36. Диаграмма ($T-S$) состояния водяного пара

где C_p — изобарная теплоемкость в данном температурном интервале принята за постоянную величину.

После подогрева воды до температуры кипения ее нужно превратить в сухой насыщенный пар при постоянных температуре и давлении. Этот процесс изображается на диаграмме $T - S$ изобарой $b_1 - c_1'$.

Количество теплоты, затраченное на превращение 1 кг воды, нагретой до температуры кипения, в 1 кг сухого насыщенного пара, называется *теплотой парообразования* $l_{исп}$. На $T - S$ -диаграмме теплота парообразования $l_{исп}$ изображается площадью прямоугольника $gb_1c_1'if$, одна сторона которого измеряется отрезком по оси ординат, равным температуре насыщения T_n , а вторая — отрезком оси абсцисс, равным приращению энтропии:

$$S_1 = S'' - S', \quad \text{т. е.} \quad l_{исп} = T_n S_1.$$

Теплота парообразования $l_{исп}$ затрачивается на изменение внутренней энергии и на совершение работы, поэтому можно записать

$$l_{исп} = (U'' - U') + p(v'' - v'),$$

где U'' и v'' — внутренняя энергия и удельный объем сухого насыщенного пара; U' и v' — внутренняя энергия и объем жидкости при той же температуре и том же давлении.

Из этого уравнения видно, что теплота парообразования состоит из двух частей: большая часть ее ($U'' - U'$) затрачивается на увеличение внутренней энергии воды и пара и называется *внутренней теплотой парообразования* ρ :

$$\rho = U'' - U'.$$

Другая часть, равная $p(v'' - v')$, затрачивается на внешнюю работу, производимую паром при его расширении от объема v' до v'' . Она называется *внешней теплотой парообразования* Ψ . Таким образом, $l_{исп} = \rho + \Psi$. Теплоту парообразования можно выразить через разность энтальпий:

$$l_{исп} = i'' - i',$$

где i'' — энтальпия сухого насыщенного пара; i' — энтальпия жидкости при той же температуре и давлении.

Теплота, подведенная к сухому насыщенному пару при постоянном давлении, затрачивается на повышение его температуры от T_n до заданной температуры перегрева T_n . Это *теплота перегрева пара* Q_n :

$$Q_n = \bar{C}_p (T_n - T_n),$$

где \bar{C}_p — средняя изобарная теплоемкость перегретого пара.

Процесс перегрева на диаграмме $T - S$ изображается изобарой $c_1'd_1$, а количество теплоты Q_n , затраченное на перегрев, численно равно площади фигуры $fc_1'd_1e$.

Теплоту перегрева пара Q_n можно также выразить через разность энтальпий $Q_n = i - i''$, где i и i'' — соответственно энтальпии перегретого и сухого насыщенного пара. *Полная теплота перегретого пара* является суммой теплоты жидкости Q , теплоты парообразования $l_{исп}$

и теплоты перегрева $Q_{\text{п}}$, и графически на диаграмме $T - S$ выражается площадью заштрихованной фигуры.

Исследования процессов парообразования показали, что с повышением давления, а следовательно, и с повышением температуры насыщения теплота жидкости (Q) возрастает, а теплота парообразования ($l_{\text{исп}}$) уменьшается. Это можно увидеть и на диаграмме $T - S$ (наклон линии aK вправо) по соответствующему изменению площадей. В критической точке площадь, характеризующая теплоту парообразования, равна нулю (превращается в линию KB — пунктир).

Пограничные кривые $T - S$ -диаграммы A' и A'' так же, как и на $p - v$ -диаграмме, сходятся в критической точке K и делят диаграмму на те же три области: I — область жидкости; II — область влажного насыщенного пара; III — область перегретого пара.

Параметр сухости пара x можно легко представить на $p - v$ и $T - S$ -диаграммах.

Так, если на $p - v$ -диаграмме (рис. 37) нанести точки a, b, c, d , принадлежащие различным изобарам и соответствующие определенному значению x (например, $x = 0,2$), а затем соединить их между собой, то получится кривая постоянного паросодержания $x = 0,2$. То же самое можно проделать для других значений x ($x = 0,4$; $x = 0,6$ и т. д.). При этом получим семейство кривых постоянной сухости ($x = \text{const}$). Аналогично можно построить кривые сухости и на $T - S$ -диаграмме. Наличие таких кривых на диаграммах позволяет определить для любого состояния пара все его основные параметры: давление, объем, температуру и степень сухости, что является достаточно полной его характеристикой.

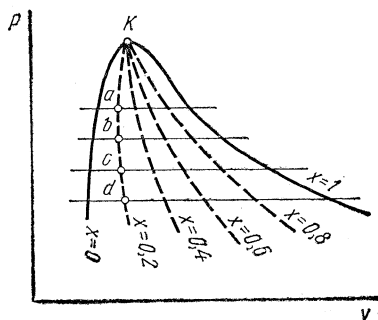


Рис. 37. Кривые постоянной сухости ($p - v$)

39. «Скелетные» таблицы паров

На протяжении многих десятилетий ученые собирали и обобщали экспериментальные данные по парам различных жидкостей и особенно по водяным парам.

В 1958 г. вышли в свет таблицы водяного пара М. П. Вукаловича для температур до 1000°C и давлений до 1000 ат. Они являются наиболее полными и точными и широко используются в теплотехнических расчетах.

В приложении приведены данные (по давлениям) для сухого насыщенного пара и воды на кривой насыщения. В графах 1 и 2 показано, что каждому давлению соответствует строго определенная температура кипения воды. Так, при давлении в $980,7 \text{ Н/м}^2$ (0,01 ат) вода кипит при температуре менее 7°C . Чем выше давление, тем выше становится и температура кипения. При давлении $1,373 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$ (140 ат) вода

закипает при $335,09^{\circ}\text{C}$. При нормальном атмосферном давлении (98070 Н/м^2 или 1 ат) температура кипения воды $99,09^{\circ}\text{C}$ (округленно ее принимают равной 100°C).

В графе 3 приведены объемы закипающей воды (v'). С ростом давления v' увеличивается. Это связано с тем, что одновременно с ростом давления возрастает и температура кипения, которая и приводит к увеличению v' , а рост давления мало влияет на объем жидкости (вода практически не сжимаема).

В графе 4 приводятся объемы сухого насыщенного пара v'' . В отличие от v' с увеличением давления v'' уменьшается, несмотря на рост температуры кипения с ростом давления. Таким образом, изменить объем пара можно давлением (механически), в то время как на изменение объема жидкости более эффективно воздействие температурное. Из сопоставления данных для v' и v'' следует, что объем пара во много сот раз превышает объем исходной воды. Плотность сухого насыщенного пара ρ'' (графа 5) с увеличением давления возрастает, несмотря на рост температуры, следовательно, давление p влияет на плотность больше, чем температура. В графе 6 приведены энтальпии (теплоты) жидкости i' . С ростом давления энтальпия жидкости постепенно возрастает, так как растет температура кипения. Но на всем интервале изменения температур и давлений (вплоть до критических значений) i' составляет небольшую часть общего расхода теплоты на получение 1 кг пара. При малых давлениях i' составляет малую часть от энтальпии сухого пара i'' .

В графе 8 приведены значения теплоты парообразования $l_{\text{исп}}$. С увеличением давления, а следовательно, и температуры кипения $l_{\text{исп}}$ медленно убывает. Это объясняется тем, что с увеличением температуры кипения требуется все меньше и меньше энергии на преодоление сил сцепления между молекулами жидкости при переходе жидкости в пар. При критической температуре $l_{\text{исп}} = 0$.

В графе 7 приведены энтальпии (полной) теплоты парообразования) сухого пара $i'' = i' + l_{\text{исп}}$, которые неодинаково изменяются при изменении давления.

Вначале в области малых давлений увеличение i' (с ростом давления) перекрывает понижение $l_{\text{исп}}$, поэтому i'' растет. Этот рост i'' наблюдается до $3,727 \cdot 10^6 - 3,922 \cdot 10^6$ ($38 - 40\text{ ат}$), после чего по мере роста давления понижение $l_{\text{исп}}$ перекрывает рост i' и величина i'' начинает постепенно уменьшаться. Это приводит к значительной экономии топлива в области высоких давлений. Воспользовавшись данными приложения, подсчитаем, на сколько процентов меньше расходуется теплоты на получение 1 кг пара при $1,961 \cdot 10^7\text{ Н/м}^2$ (200 ат) по сравнению с расходом теплоты при давлении в $98\,070\text{ Н/м}^2$ (1 ат) (округлим значения i' и i''). При $p = 1,961 \cdot 10^7\text{ Н/м}^2$ $i'' \approx 2433\text{ кДж/кг}$, а при $p = 98\,070\text{ Н/м}^2$ $i'' \approx 2674\text{ кДж/кг}^*$. Следовательно, расход теплоты при $1,961 \cdot 10^7\text{ Н/м}^2$ (200 ат) сократится на

$$\frac{2674 - 2433}{2674} 100 = 9,01\%.$$

* $1\text{ ккал} = 4186,8\text{ Дж}$.

Поэтому стремятся получать пар высокого давления, так как это экономичнее. Современные котельные установки по получению пара работают под давлением 100—200 и выше атмосфер. Перспективным является создание котельного агрегата, рассчитанного на критическое давление. В этом случае $l_{исп}$ будет равна нулю.

В графах 9 и 10 приложения приведены энтропии воды S' и энтропии сухого насыщенного пара S'' . Значения S' с повышением давления и температуры кипения постепенно возрастают, а энтропии сухого насыщенного пара S'' постепенно уменьшаются (см. положение пограничных кривых воды и пара на $T-S$ -диаграмме рис. 36). Вблизи критической температуры величины S' и S'' стремятся к выравниванию, а при критической температуре $S' = S''$. Имеются также «скелетные» таблицы, в которых, например, приводятся параметры перегретого пара воды (v_n , i_n , S_n), параметры насыщенных паров легкокипящих жидкостей (холодильных агентов) CO_2 , NH_3 , Cl_2 и др.

40. $i-S$ -диаграмма состояния водяного пара

На энтропийной $T-S$ -диаграмме количество теплоты, сообщенное телу или отнятое от него, изображается площадью, лежащей под кривой процесса. Поэтому для определения количества подведенной или отведенной теплоты, нужно каждый раз определять эти величины подсчетом соответствующих площадей, что осложняет практические расчеты.

В паротехнике широко применяется графический метод расчета, в котором используется $i-S$ -диаграмма. Если на оси ординат энтропийной диаграммы вместо температуры откладывать энтальпии i , то количество теплоты при $p = \text{const}$ и работа при $S = \text{const}$ будут изображаться на этой диаграмме отрезками линий, а не площадями. Первая $i-S$ -диаграмма для водяного пара при давлении до 20 ат была предложена в 1904 г. Молье. Появление $i-S$ -диаграммы изменило коренным образом методику термодинамических исследований.

В СССР приняты $i-S$ -диаграммы, составленные Всесоюзным теплотехническим институтом, а также проф. Вукаловичем. Они построены для давлений до 10^8 Па и температур до 1000°C . В настоящее время эти диаграммы широко применяются в теплотехнических расчетах паровых и газовых турбин. На рис. 38 показана полная $i-S$ -диаграмма для водяного пара.

Условно энтропию и энтальпию при 273 К (0°C) считают равными нулю. Это состояние на $i-S$ -диаграмме изображается началом координат (точка O). Построение этой диаграммы осуществляется таким образом: по табличным значениям i' , S' , i'' и S'' (см. приложение) строятся нижняя и верхняя пограничные кривые OK и KL . Затем точки на этих кривых, соответствующие одинаковым давлениям, соединяются прямыми линиями, образующими в области влажного пара пучок начинающихся в начале координат и расходящихся кверху изобар. Одновременно эти линии являются и изотермами, так как температура в изобарном процессе влажного пара постоянна и равна температуре кипения T_n . В области перегретого пара изобары строятся по точкам,

наносимым в соответствии с табличными значениями параметров i и S для разных температур. По мере удаления от верхней пограничной кривой температура пара возрастает, поэтому крутизна изобар увеличивается, они теряют прямолинейный характер и плавно изгибаются вверх. Изотермы в области перегретого пара на верхней пограничной кривой имеют излом, расходятся с изобарами и идут вначале с некоторым подъемом (тем более крутым, чем выше давление насыщения), а затем по мере удаления от пограничной кривой принимают почти горизонтальное направление ($i = \text{const}$). Критическая точка K на

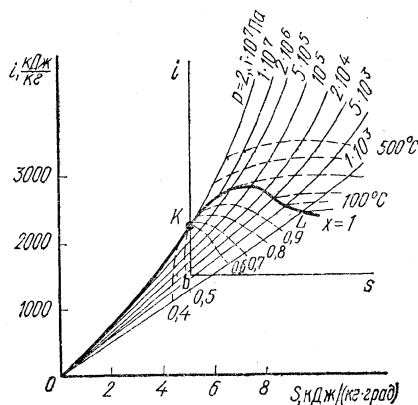


Рис. 38. Полная $i - S$ -диаграмма

$i - S$ -диаграмме смещена влево и вниз. Это объясняется уменьшением энтальпии сухого насыщенного пара i'' по мере приближения его давления к критическому, что в свою очередь связано с резким падением теплоты парообразования ($l_{\text{исп}}$), которая в критической точке становится равной нулю (см. § 39, приложение). В области влажного пара наносится система линий постоянной степени сухости ($x = \text{const}$). Построение их основано на том, что каждая из этих линий делит все изобары на пропорциональные отрезки.

Обычно на $i - S$ -диаграмму наносится и система изохор ($v = \text{const}$). По своему характеру они близки к изобарам, но идут несколько круче и в области влажного пара непрямолинейны. Чем больше удельный объем, тем правее лежит соответствующая изохора*.

Процессы расширения пара в паросиловых установках обычно заканчиваются в области насыщения пара невысокой влажности (x от 0,7 — 0,75). Поэтому для увеличения масштаба рабочей части $i - S$ -диаграммы оси координат переносят выше. Левая нижняя часть диаграммы, лежащая вне новых осей координат, отбрасывается. Получается диаграмма с «утопленным» нулем. Такую диаграмму обычно используют в паротурбинной технике. Однако полная диаграмма также необходима для анализа работы некоторых агрегатов (насосов, для котлов высокого давления, аккумуляторов пара и др.). Состояние влажного насыщенного пара на $i - S$ -диаграмме может быть определено точкой пересечения изобары с линией постоянного паросодержания ($x = \text{const}$).

Состояние перегретого пара обычно определяется двумя параметрами: давлением p и температурой t . На $i - S$ -диаграмме это состояние определяется точкой пересечения соответствующих изобары и изотермы.

* На рис. 38 изохоры не показаны.

41. Термодинамика влажного газа. $i-d$ -Диаграмма.

Точка росы

Атмосферный воздух всегда содержит некоторое количество водяного пара. Такой воздух называется *влажным*. Знание свойств влажного воздуха необходимо для расчета производственных сушильных установок, вентиляционных устройств, установок для кондиционирования воздуха и в ряде других случаев. Закономерности, полученные для влажного воздуха, справедливы и для других газов, содержащих водяной пар, например для газообразного топлива или дымовых газов. Рассмотрим поведение и закономерности влажного воздуха. Влажный воздух можно рассматривать как идеальную газовую смесь, поэтому в соответствии с законом Дальтона (§ 10) можно записать, что

$$B = p_v + p_n,$$

где B — барометрическое давление; p_v и p_n — соответственно парциальные давления сухого воздуха и водяного пара.

Наибольшим значением p_n при температуре t влажного воздуха является давление насыщенного пара (p_n). Если этот насыщенный пар является сухим, то и влажный воздух, его содержащий, называется *насыщенным влажным воздухом*. Если пар будет мокрым, то влажный воздух будет *пересыщенным*. В технике этот случай встречается редко, поскольку излишнее количество водяного пара при пересыщении выпадает в виде росы, тумана или инея.

Наибольший интерес для технического использования представляет влажный воздух, в котором при данной температуре содержится водяной пар в *перегретом* состоянии, т. е. *ненасыщенный влажный воздух*. Такой влажный воздух способен к дальнейшему увлажнению и используется для сушки в сушильных аппаратах.

Для определения состояния пара, содержащегося в воздухе, нужно знать температуру и парциальное давление этого пара (p_n). Температура пара в воздухе совпадает с температурой влажного воздуха и определяется термометром. Парциальное давление p_n определяют с помощью физических приборов — гигрометров или психрометров. Основными характеристиками влажного воздуха являются абсолютная и относительная влажность и влагосодержание.

Абсолютной влажностью называется количество водяных паров, находящихся в 1 м³ влажного воздуха, или плотность пара при его парциальном давлении и температуре воздуха p_n . Отношение абсолютной влажности ненасыщенного воздуха при данной температуре к абсолютной влажности насыщенного воздуха при той же температуре называется *относительной влажностью* и обозначается ϕ :

$$\phi = \rho_n / \rho_{n*} \quad (132)$$

Для насыщенного воздуха $\phi = 1$ (или 100%), а для ненасыщенного влажного воздуха $\phi < 1$ ($< 100\%$).

Без особой погрешности, применив к влажному воздуху закон Бойля—Мариотта, можно записать, что $\rho_n / \rho_{n*} = p_n / p_{n*}$ и

$$\phi = p_n / p_{n*} \quad (133)$$

Влагосодержание d представляет собой отношение массы водяного пара к массе сухого воздуха во влажном воздухе. Влагосодержание показывает количество влаги (пара), приходящееся на 1 кг сухого воздуха:

$$d = G_{\text{II}}/G_{\text{B}}. \quad (134)$$

Так как объем пара (при парциальном давлении сухого воздуха) и объем влажного воздуха (при общем суммарном давлении смеси) один и тот же, то

$$d = \rho_{\text{II}}/\rho_{\text{B}}. \quad (135)$$

Применим уравнение состояния отдельно для водяного пара и сухого воздуха:

$$\rho_{\text{II}}v_{\text{II}} = G_{\text{II}}R'_{\text{II}}T_{\text{II}}; \quad \rho_{\text{B}}v_{\text{B}} = G_{\text{B}}R''_{\text{B}}T_{\text{B}},$$

где R'_{II} и R''_{B} — газовые постоянные для 1 кг водяного пара и 1 кг воздуха (см. § 21, 55). Так как $v_{\text{II}} = v_{\text{B}}$ и $T_{\text{II}} = T_{\text{B}}$, то

$$\frac{\rho_{\text{II}}}{\rho_{\text{B}}} = \frac{G_{\text{II}}}{G_{\text{B}}} \cdot \frac{R'_{\text{II}}}{R''_{\text{B}}} = d \cdot \frac{R'_{\text{II}}}{R''_{\text{B}}}.$$

Откуда

$$d = \frac{\rho_{\text{II}}}{\rho_{\text{B}}} \cdot \frac{R''_{\text{B}}}{R'_{\text{II}}} = \frac{287}{462} \cdot \frac{\rho_{\text{II}}}{\rho_{\text{B}}}$$

или $d = 0,622 \frac{\rho_{\text{II}}}{\rho_{\text{B}}}$. Но $\rho_{\text{B}} = B - \rho_{\text{II}}$. Следовательно,

$$d = 0,622 \frac{\rho_{\text{II}}}{B - \rho_{\text{II}}} \quad \text{и} \quad d = 0,622 \frac{\varphi p_{\text{II}}}{B - \varphi p_{\text{II}}}. \quad (136)$$

Таким образом, d при постоянном барометрическом давлении определяется парциальным давлением пара $p_{\text{II}} = \varphi p_{\text{II}}$ и не зависит от температуры воздуха.

Влагосодержание воздуха в состоянии насыщения (максимально возможное содержание влаги при $\varphi = 1$)

$$d_{\text{макс}} = 0,622 \frac{p_{\text{II}}}{B - p_{\text{II}}},$$

где p_{II} — давление насыщенного пара.

Энтальпия i влажного воздуха является одним из основных параметров и широко используется при расчетах сушильных установок, главным образом для определения теплоты, расходуемой на испарение влаги из подсушиваемых материалов.

Энтальпия влажного воздуха i равна сумме энтальпий 1 кг сухого воздуха и d кг водяного пара: $i = i_{\text{B}} + di_{\text{II}}$.

Для воздуха i при отсчете энтальпий от 0°C находят по формуле $i_{\text{B}} = \bar{C}_{\text{B}}t$ или $i_{\text{B}} = 1,0048t$ кДж/кг (\bar{C}_{B} — средняя удельная теплоемкость воздуха).

Энтальпию пара определяют по таблицам водяного пара или с достаточной для практических расчетов точностью по эмпирической формуле

$$i_{\text{п}} = 2500 + 1,8068t,$$

где 2500 кДж/кг — скрытая теплота парообразования воды при $t = 0^{\circ}\text{C}$; 1,8068 — теплота перегрева.

Тогда

$$i = 1,0048t + (2500 + 1,8068t)d \text{ кДж/кг сухого воздуха.} \quad (137)$$

Определять параметры влажного воздуха, а также решать ряд практических вопросов, связанных с сушкой различных материалов, очень удобно графическим путем с помощью $i-d$ -диаграммы, впервые предложенной Л. К. Рамзиным (1918). Диаграмма строится для барометрического давления 99298,5 Н/м² (745 мм рт. ст.)*. С достаточной точностью ее можно применять и при небольших отклонениях от него.

На оси абсцисс диаграммы откладывается влагосодержание воздуха d , а на оси ординат — энтальпия i . В области ненасыщенного воздуха в соответствии с формулой (137) изотермы ($t = \text{const}$) являются прямыми линиями. С ростом температуры наклон изотерм увеличивается. Задавшись для каждой температуры двумя значениями влагосодержаний ($d_1 = 0$ и d_2) и вычислив для них по уравнению (137) значение энтальпий, получают две точки, соединение которых дает изотерму при заданной температуре. Если определить энтальпию в момент насыщения, когда $d = d_{\text{макс}}$, и соединить эти точки для всех изотерм, получим кривую насыщения ($\phi = 100\%$) для данного давления B . При этом оказывается, что наиболее важная область ненасыщенного состояния на диаграмме (рис. 39, а) получается узкой и вытянутой, что неудобно для практического использования.

С целью улучшения диаграммы прямоугольную систему осей координат заменяют на косоугольную с углом между осями абсцисс и ординат 135° (рис. 39, б). При этом изотерма 0°C в ненасыщенной области располагается почти горизонтально, а линии $i = \text{const}$ будут уже не горизонтальными прямыми, а наклонными параллельно оси абсцисс. Масштаб для отсчета влагосодержания d для удобства сносится на горизонтальную прямую, проходящую через начало координат. После этого на $i-d$ -диаграмме наносят линии $\phi = \text{const}$ ($< 100\%$). Кривая

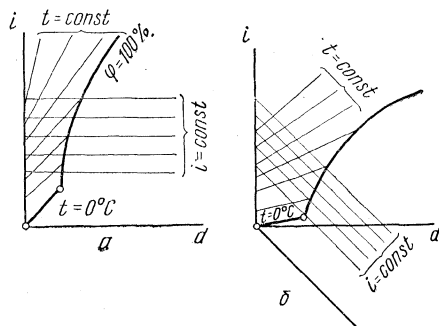


Рис. 39. Построение $i-d$ -диаграммы для влажного воздуха

* Выбранное давление соответствует примерно среднегодовому барометрическому давлению в центральном районе СССР.

насыщения ($\varphi = 100\%$) разделяет $i-d$ -диаграмму на верхнюю область влажного ненасыщенного воздуха и нижнюю область пересыщенного воздуха, в котором влага может находиться в капельном состоянии (область тумана). Одновременно с этим линия $\varphi = 100\%$ показывает максимально возможное насыщение воздуха влагой при данной температуре. Для определения параметров влажного воздуха на $i-d$ -диаграмме должны быть заданы два из них (например, t и φ).

При использовании $i-d$ -диаграммы для решения задач, связанных с сушкой материалов, следует иметь в виду, что процесс сушки разделяется на два отдельных процесса. Вначале влажный атмосферный

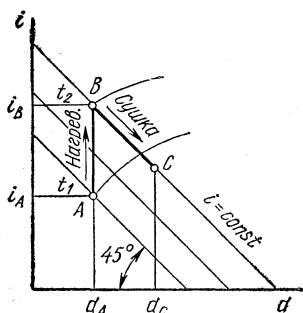


Рис. 40. Процесс сушки материалов на $i-d$ -диаграмме

воздух с помощью вентиляторов проходит через калорифер, где паром или горячей водой подогревается до $80-90^\circ\text{C}$. Относительная влажность воздуха при этом уменьшается, а влагосодержание в соответствии с формулой (136) остается неизменным. В $i-d$ -диаграмме (рис. 40)* этот процесс изображается вертикальной прямой AB . Разность ординат $i_B - i_A$ дает расход теплоты в калорифере на подогрев 1 кг сухого воздуха. Затем горячий влажный воздух направляется в сушильную камеру, где за счет теплоты, отдаваемой воздухом, происходит испарение влаги из высушиваемого материала, и воздух увлажняется, т. е. его относительная влажность возрастает. Этот процесс сушки идет при постоянной энтальпии воздуха и на $i-d$ -диаграмме изображается отрезком прямой BC . При сушке $i = \text{const}$; хотя часть теплоты расходуется на испарение влаги, она затем возвращается смеси в виде теплоты полученного пара. Разность $d_C - d_A$ определяет количество влаги, испарившейся в сушилке, каждым килограммом воздуха.

Пользуясь $i-d$ -диаграммой, можно определять *точку росы*, т. е. температуру, при которой влажный воздух (или влажный газ) при $p = \text{const}$ и влагосодержании d становится насыщенным. Для этого надо из заданной точки диаграммы провести вертикаль до пересечения с линией $\varphi = 100\%$ (см. рис. 39). Изотерма, проходящая через эту точку, и определит температуру точки росы. Дальнейшее понижение температуры (с понижением парциального давления) приведет к конденсации пара и образованию тумана. Точка росы является одной из основных характеристик влажности воздуха или газа. Она тем ниже, чем меньше абсолютная влажность воздуха (газа).

Вопросы для повторения

1. Что называется **влажным насыщенным паром**? Как определяется **степень сухости** (**паросодержание**) такого пара?

* На данной диаграмме не показана наклонная ось, так как часть, расположенная под осью абсцисс, практического интереса не представляет. На горизонтальной оси показаны значения d .

2. Что называется сухим насыщенным паром? Что такое перегретый пар и как определяется его степень перегрева?
3. Как изображается процесс парообразования на $p-v$ -диаграмме? Что означают на ней нижняя и верхняя пограничные кривые?
4. Как изображается процесс парообразования на $T-S$ -диаграмме?
5. Как строится $i-S$ -диаграмма? В чем преимущество этой диаграммы по сравнению с диаграммами $p-v$ и $T-S$?
6. Что такое влажный воздух (газ)?
7. Какой воздух (газ) называется влажным насыщенным, ненасыщенным и пересыщенным?
8. Что называется абсолютной, относительной влажностью и влагосодержанием влажного воздуха (газа)?
9. Как подсчитывается энтальпия влажного воздуха?
10. Что такое $i-d$ -диаграмма? Каков принцип ее построения?
11. Как изображается процесс сушки материалов на $i-d$ -диаграмме?
12. Что называется точкой росы? Как с помощью $t-d$ -диаграммы определяется эта точка?

Глава V

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И РАСТВОРЫ



А. ПРАВИЛО ФАЗ

42. Основные понятия фазового равновесия

Ранее уже указывалось, что на практике приходится иметь дело с системами однородными (гомогенными) и неоднородными (гетерогенными).

Гомогенными называются такие физико-химические системы, отдельные участки которых одинаковы по своему составу и свойствам. Примерами гомогенных систем могут служить любые смеси газов, вода, лед, раствор вещества в каком-либо растворителе (ненасыщенный), кристалл поваренной соли и др.

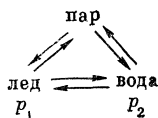
Гетерогенными называются физико-химические системы, имеющие поверхности раздела, по которым соприкасаются однородные части (две или более), отличающиеся по своему составу и свойствам. К гетерогенным относятся вода с равновесным с ней насыщенным паром, насыщенный раствор соли в равновесии с паром и кристаллами, многие металлические сплавы и горные породы (например, гранит, состоящий из кристаллов кварца, полевого шпата и слюды).

Исследование гетерогенных систем проводится на основе химической термодинамики, физико-химического анализа и правила фаз. *Правило фаз* (правильнее закон фаз) было выведено американским физиком Д. Гиббсом (1873—1876). Оно устанавливает, при каких условиях (температуре, давлении, концентрациях веществ) отдельные однородные участки гетерогенных систем (*фазы*) находятся в состоянии термодинамического равновесия.

Фазой называется совокупность гомогенных частей системы, обладающих одинаковыми термодинамическими свойствами (т. е. свойствами, зависящими от температуры, давления, концентрации и природы взятых веществ) и которые отделены от других частей системы видимыми поверхностями раздела. Гомогенная система образует всего лишь одну фазу (например, смесь газов); гетерогенная система может иметь две, три, четыре и более фаз. Например, система жидкий бензол \rightleftharpoons пар бензола имеет две фазы (жидкую и газообразную); лед

в равновесии с паром и водой — система из трех фаз; смесь газов N_2 , H_2 , O_2 в закрытом сосуде является однофазной системой; насыщенный раствор поваренной соли — трехфазная система: пар, жидкий раствор, совокупность твердых кристаллов*.

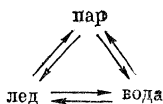
Гетерогенные равновесия, т. е. состояния, при которых процесс перехода веществ из одной фазы в другую не сопровождается изменением их химического состава, называются *фазовыми равновесиями*. К ним относится испарение, конденсация, плавление, кристаллизация, сублимация, полиморфные превращения, растворение и другие процессы, широко осуществляемые в технологии. Длительное сосуществование в равновесии отдельных фаз гетерогенных систем возможно лишь при условии равенства величин упругости пара над различными фазами. Например, равновесие



возможно лишь при температуре $0,01^\circ C$, когда упругость пара над льдом и жидкой водой одинакова ($p_1 = p_2$). При всех других температурах такого равенства не наблюдается, вследствие чего исчезает та из фаз, над которой упругость насыщенного пара больше (ниже $0,01^\circ C$ вода переходит в лед и частично в пар, а выше этой температуры лед превращается в воду и пар).

При изучении фазовых равновесий необходимо уметь безошибочно определять число компонентов в тех или иных равновесных гетерогенных системах. *Компонентом* называется химически однородная составная часть системы, которая при выделении из системы существует в изолированном виде как угодно долго.

В трехфазной системе



всего один компонент — вода (H_2O).

Смесь газов ($O_2 + N_2 + H_2$) — однородная система, состоящая из трех компонентов — кислорода, азота и водорода. Каждый из этих газов длительно существует в изолированном виде и путем сжижения может быть выделен из системы.

В насыщенном растворе поваренной соли имеется два компонента — $NaCl$ и H_2O . Ионы Na^+ и Cl^- , присутствующие в растворе, не являются компонентами, так как не могут длительное время существовать изолированно.

* Каждый кристалл не представляет собой отдельной фазы (хотя и обладает поверхностью раздела). Все кристаллы вещества имеют один и тот же химический состав и составляют одну фазу.

В физических системах (т.е. в системах, составные части которых не реагируют друг с другом) *число независимых компонентов* равно числу составных частей системы*. В таких системах можно произвольно изменять равновесные концентрации всех составных частей, не вызывая изменения числа и вида фаз в системе, т. е. все составные части системы являются независимыми друг от друга частями. В системах, где составные части реагируют друг с другом (химические системы), число независимых компонентов равно числу составных частей минус число химических реакций, протекающих в данной системе при данных условиях.

Например, равновесная гетерогенная система $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ имеет 3 фазы, 3 составные части, а независимых компонентов $3 - 1$ (химическая реакция) = 2. Следовательно, концентрацию любых двух из трех веществ, связанных одним уравнением, можно изменять произвольно. Концентрация третьего вещества — величина зависящая и определяется из уравнения химической реакции.

В расплавленном состоянии между KCl и NaNO_3 возможна реакция $\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{KNO}_3$. В данном случае составных частей будет 4, химических реакций 1, а независимых компонентов будет $4 - 1 = 3$. Для той же реакции, протекающей в водном растворе, составных частей будет 5 (4 соли + H_2O), химических реакций — одна, независимых компонентов $5 - 1 = 4$.

Чтобы охарактеризовать состояние равновесия той или иной гетерогенной системы, необходимо также знать число степеней свободы. Под *числом степеней свободы* понимают условия (температуру, давление, концентрацию веществ), которые можно (до известного предела) произвольно в системе изменять без нарушения состояния равновесия (т. е. без изменения числа и вида фаз системы).

Поместим некоторое количество ненасыщенного пара в цилиндр с поршнем. Будем произвольно изменять температуру пара, а также давление его (увеличивая постепенно нагрузку на поршень). При этом заметим, что изменение в довольно широких пределах двух условий (давления и температуры) не изменяет состояния системы. Пар по-прежнему остается ненасыщенным**. Следовательно, ненасыщенный пар является системой с двумя степенями свободы (температура, давление). В ненасыщенном растворе можно (до известного предела) изменять температуру и концентрацию раствора, при этом кристаллизации (появление твердой фазы) не будет. Таким образом, ненасыщенный раствор — это система, обладающая двумя степенями свободы (температура и концентрация).

Насыщенный пар, т. е. пар, находящийся в равновесии с жидкостью, является системой с одной степенью свободы. В данном случае произвольно можно изменять только одно из условий (температуру

* *Составной частью* называется всякое простое вещество или химическое соединение, входящее в систему.

** Однако резкое охлаждение и сильное сжатие ненасыщенного пара может привести к частичной конденсации его в жидкость. При этом нарушится состояние системы (изменится число фаз). Пар из ненасыщенного перейдет в насыщенный.

или давление), а второе от него будет зависеть. Одновременное (произвольное) изменение двух условий может вызвать исчезновение одной из фаз, т. е. приведет к нарушению состояния равновесия системы. В насыщенном растворе можно произвольно изменять только одно из условий: температуру или концентрацию раствора. Произвольное изменение двух условий может привести к растворению твердой фазы (насыщенный раствор при этом перейдет в ненасыщенный).

Установлено, что лед, вода и пар находятся в равновесии при строго заданных условиях ($0,01^{\circ}\text{C}$; $p = 610,6 \text{ Н/м}^2$). Даже незначительное изменение одного из этих условий приводит к исчезновению какой-то фазы. Следовательно, данная равновесная система не имеет ни одной степени свободы.

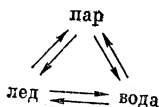
Число фаз (Φ), компонентов (K) и степеней свободы (C) для случая гетерогенной системы, находящейся в состоянии равновесия, связано простым уравнением, получившим название *уравнения правила фаз*:

$$\Phi + C = K + 2. \quad (138)$$

Это уравнение используется для определения числа степеней свободы равновесных гетерогенных систем:

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

Например, для системы



$K = 1$, $\Phi = 3$, а $C = 0$. Нельзя менять ни одно из условий, не нарушив равновесия. Для конденсированных систем, состоящих только из жидких и твердых фаз (парообразная фаза сконденсирована), уравнение правила фаз принимает вид

$$\Phi + C = K + 1. \quad (139)$$

В данном случае не учитывается один из факторов — внешнее давление, так как оно практически не оказывает влияния на жидкие и твердые фазы системы.

Гетерогенные системы классифицируют: а) по числу компонентов; б) по числу степеней свободы.

Системы с одним компонентом ($K = 1$) называются *однокомпонентными*, с двумя компонентами ($K = 2$) — *двухкомпонентными* и т. д. Наиболее простые закономерности у однокомпонентных систем. Число степеней свободы характеризует *вариантность* системы. При наличии одной степени свободы системы называются *одновариантными* (*моновариантными*); системы с двумя степенями свободы называются *двухвариантными* (*бивариантными*); при отсутствии степеней свободы их называют *безвариантными* или *новариантными*.

43. Равновесия в однокомпонентных системах

К однокомпонентным системам относится любое чистое простое или сложное вещество (сера, железо, вода, нитрат серебра и др.). На однокомпонентных, т. е. не содержащих посторонних примесей, системах изучаются физические и химические свойства веществ.

Произведем анализ однокомпонентных систем, применив правило фаз. Придавая различные значения числу фаз ($\Phi = 1, 2, 3, \dots$), определим возможные значения числа степеней свободы в таких системах на примере воды:

$$\begin{array}{ll}
 K=1 & C=1+2-\Phi \\
 \text{При } \Phi=1 & C=1+2-1=2 \text{ (лед, вода или пар — би-} \\
 & \text{вариантные системы)} \\
 \text{При } \Phi=2 & C=1+2-2=1 \text{ (лед} \rightleftharpoons \text{вода, вода} \rightleftharpoons \text{пар,} \\
 & \text{лед} \rightleftharpoons \text{пар — моновариантные системы)} \\
 \text{При } \Phi=3 & C=1+2-3=0 \text{ (лед} \rightleftharpoons \text{вода — невариантная система)} \\
 & \quad \quad \quad \swarrow \quad \searrow \\
 & \quad \quad \quad \text{пар} \\
 \text{При } \Phi=4 & C=1+2-4=-1 \text{ (отрицательная степень свободы, равновесие невозможно)}
 \end{array}$$

На основе приведенного анализа можно сделать следующие выводы.

1. При одном компоненте четыре и более фаз находиться в равновесии не могут (в этом случае появляются отрицательные степени свободы, что не имеет физического смысла).

2. Наибольшее число степеней свободы в однокомпонентных системах равно двум (температура и давление, а концентрация вещества постоянна).

При изучении гетерогенных равновесий широко пользуются *фазовыми диаграммами* (*диаграммами состояния*). *Фазовая диаграмма* выражает зависимость состояния системы (и фазовых равновесий в ней) от внешних условий или от состава системы. Фазовая диаграмма представляет собой совокупность определенных геометрических линий, точек, плоскостей. Расшифровка диаграмм состоит в объяснении значений каждой линии, точки, плоскости, а также физического смысла того или иного геометрического образа. Диаграмма состояния, построенная в масштабе по нескольким опытным данным, позволяет определять состояние системы при любых заданных условиях. Это преимущество фазовых диаграмм можно показать на кривых растворимости, которые характеризуют изменение состояния равновесия в насыщенных растворах при изменении температуры. Опытным путем определяют растворимость данного вещества при 5—6 различных температурах. Полученные данные наносят на график и соединяют точки плавной линией. Используя этот график, можно затем определять растворимость данного вещества при других температурах без проведения эксперимента.

Состояние равновесия в однокомпонентных системах в основном определяется двумя условиями (давлением и температурой), поэтому диаграммы состояния таких систем являются плоскостными и строятся в координатах давление — температура.

Рассмотрим диаграмму состояния воды, построенную на основе опытных измерений давления пара воды при различных температурах, а также изучения влияния давления на температуру плавления льда. На диаграмме (рис. 41)* показаны три пересекающиеся в одной точке O кривые — AO , OC и OB , которые разделяют все поле диаграммы на три фазовых поля: поле устойчивости твердой фазы (льда), жидкой воды и воды в виде пара. Любая точка на каждом из фазовых полей характеризует однофазную систему (лед, воду или пар), обладающую в соответствии с правилом фаз двумя степенями свободы. Это означает, что в пределах фазового поля можно изменять произвольно и температуру и давление, при этом состояние воды не изменится.

Кривая AO характеризует изменение давления пара над льдом с ростом температуры (лед \rightleftharpoons пар, $\Phi = 2$, $C = 1$). Из положения этой линии на диаграмме следует, что давление пара над льдом мало и растет с повышением температуры. При температуре, соответствующей точке O , лед плавится и превращается в жидкую воду. Кривая OC соответствует изменению давления насыщенного пара над жидкой водой с ростом температуры (вода \rightleftharpoons пар, $\Phi = 2$, $C = 1$). Наибольшее давление насыщенного пара наблюдается при критической температуре воды (374°C) и равно $22\,120\text{ кН/м}^2$ ($218,3\text{ атм}$).

Линия OB характеризует зависимость температуры плавления льда от давления. Равновесие лед \rightleftharpoons вода ($\Phi = 2$, $C = 1$) наблюдается только до 2000 атм . При более высоких давлениях образуются другие кристаллические модификации льда. Линия OB имеет небольшой наклон влево, что свидетельствует о том, что с повышением давления температура плавления льда понижается. Эту же зависимость можно установить, применив уравнение Клаузиуса — Клапейрона (см. § 28, 109); поскольку мольный объем воды в твердом состоянии больше мольного объема жидкой воды, то $\frac{dT}{dp} < 0$.

Итак, точки на линиях, разделяющих фазовые поля, характеризуют равновесия двух фаз; при этом система моновариантна, т. е. каждой произвольно заданной температуре соответствует строго определенная величина давления насыщенного пара (кривые AO и OC) или же произвольно заданному давлению (при не слишком высоких давлениях) отвечает вполне определенная температура плавления льда (линия OB). Фазовые поля сходятся в точке O (тройная точка). Здесь при строго заданных условиях в равновесии находятся три фазы (лед,

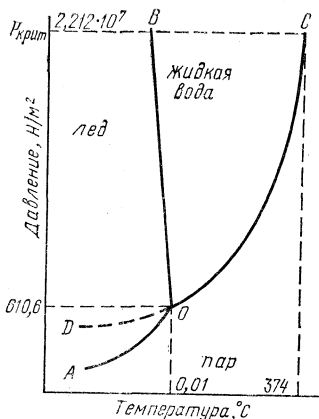


Рис. 41. Диаграмма состояния воды

* На данной диаграмме масштаб не выдержан.

вода и пар). Система при этом безвариантна; изменение хотя бы одного из условий приводит к исчезновению какой-либо из фаз. Например, при повышении температуры до $+2^\circ\text{C}$ через некоторое время исчезнет фаза — лед. Повышение давления при $0,01^\circ\text{C}$ (область выше точки O) вызовет исчезновение пара (он сконденсируется в воду и лед). Таким образом, руководствуясь этой диаграммой состояния, можно характеризовать состояние воды при самых различных условиях.

На диаграмме состояния воды пунктирная линия OD характеризует неустойчивое (метастабильное) состояние переохлажденной воды в об-

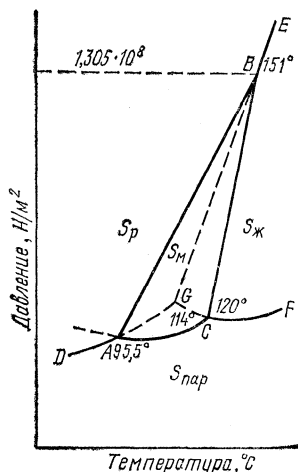


Рис. 42. Диаграмма состояния серы

ласти устойчивости льда (равновесие: переохлажденная вода \rightleftharpoons пар). Переохлажденная вода (вода ниже температуры замерзания) образуется при осторожном охлаждении до температур ниже $0,01^\circ\text{C}$ чистой воды, не содержащей твердых взвешенных частиц пыли и ионов, которые в обычных условиях служат центрами кристаллизации. Переохлажденная вода обладает повышенным давлением пара по сравнению со стабильной в этих условиях фазой — лед. Поэтому она устойчива лишь при отсутствии стабильной фазы.

Внесение кристаллика льда в переохлажденную воду вызывает мгновенную кристаллизацию (метастабильное состояние переходит в стабильное).

Вид фазовых диаграмм усложняется, если вещество в твердом состоянии образует несколько кристаллических форм, каждая из которых устойчива в определен-

ном интервале температур и давлений и является самостоятельной фазой. На диаграммах состояния в этом случае появляется большее количество фазовых полей в области устойчивости твердой фазы. В качестве примера рассмотрим диаграмму состояния серы (рис. 42). В природных условиях устойчивой кристаллической формой является ромбическая сера (S_p). При нагревании до $95,5^\circ\text{C}$ она постепенно превращается в моноклинную (S_m). Этот переход сопровождается увеличением объема системы. При $95,5^\circ\text{C}$ наблюдается равновесие $S_p \rightleftharpoons S_m$, которому соответствует на диаграмме точка A . С повышением давления в соответствии с уравнением Клаузиуса — Клапейрона температура перехода ромбической серы в моноклинную должна повышаться (так как $v_m > v_p$). На фазовой диаграмме эта зависимость показана линией AB , имеющей наклон вправо.

Переход ромбической серы в моноклинную (перестройка кристаллической решетки) происходит очень медленно, поэтому при быстром нагревании удастся сохранить кристаллическую решетку ромбической серы при температурах выше $95,5^\circ\text{C}$, т. е. в области устойчивости моноклинной серы (это метастабильное состояние S_p на диаграмме по-

казано пунктирной линией AG). Метастабильная S_p устойчива только при отсутствии стабильной моноклинной серы.

Рассмотрим отдельные линии и участки диаграммы, соответствующие различным фазовым равновесиям. Каждая точка на любой из линий характеризует двухфазную моновариантную систему. Какие именно из фаз находятся в равновесии, легко определить по примыкающим к данной пограничной линии фазовым полям. Линия DA ($S_p \rightleftharpoons S_{\text{пар}}$) характеризует рост давления пара над ромбической серой с ростом температуры. Линия AC ($S_m \rightleftharpoons S_{\text{пар}}$) показывает изменение давления пара над моноклинной серой с повышением температуры. При температуре, соответствующей точке C , моноклинная сера плавится. Линия CF ($S_{\text{ж}} \rightleftharpoons S_{\text{пар}}$) выражает зависимость давления пара над жидкой серой от температуры. Влияние роста давления на температуру плавления моноклинной серы показывает линия CB ($S_m \rightleftharpoons S_{\text{ж}}$). Она так же, как и линия AB , имеет наклон вправо, следовательно, температура плавления моноклинной серы с повышением давления увеличивается (от 120 до 151°C).

При давлениях выше точки B (более $1,305 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$) S_p переходит в жидкое состояние без предварительного превращения в моноклинную (линия BE соответствует равновесию $S_p \rightleftharpoons S_{\text{ж}}$), причем температура плавления ромбической серы повышается с ростом давления (наклон линии BE вправо). На диаграмме состояния серы имеется четыре фазовых поля: S_p , S_m , $S_{\text{ж}}$, $S_{\text{пар}}$. Точки на фазовых полях характеризуют однофазные бивариантные системы ($\Phi = 1$; $C = 2$). Область устойчивости моноклинной серы ограничена определенными пределами температур и давлений. На диаграмме состояния серы имеется три тройные точки, каждая из которых характеризует равновесие трех фаз: точка A — равновесие S_p , S_m и $S_{\text{пар}}$; точка B — равновесие S_p , S_m и $S_{\text{ж}}$; точка C — равновесие S_m , $S_{\text{ж}}$ и $S_{\text{пар}}$. Все эти системы безвариантны ($C = 0$), т. е. могут существовать при строго определенных условиях (t , p).

Равновесие четырех фаз (S_p , S_m , $S_{\text{ж}}$ и $S_{\text{пар}}$), которые можно было бы предположить, невозможно ни при каких условиях, так как, согласно правилу фаз, более трех фаз в однокомпонентной системе в равновесии находиться не может.

Пунктиром CG показано метастабильное состояние переохлажденной серы. Точка G — тройная точка метастабильного равновесия трех фаз S_p , $S_{\text{ж}}$ и $S_{\text{пар}}$, редко реализуемого на практике. Линия GB характеризует влияние давления на метастабильное равновесие $S_p \rightleftharpoons S_{\text{ж}}$.

44. Равновесия в двухкомпонентных системах.

Термический анализ и построение диаграммы плавкости

Примерами двухкомпонентных систем являются сплавы из двух металлов, расплав двух солей, любой раствор, состоящий из растворителя и одного растворенного вещества.

Для системы из двух компонентов ($K = 2$) правило фаз записывается в виде $C = 2 + 2 - \Phi$. При $\Phi = 1$ $C = 2 + 2 - 1 = 3$;

$\Phi = 2 \quad C = 2 + 2 - 2 = 2; \quad \Phi = 3 \quad C = 2 + 2 - 3 = 1; \quad \Phi = 4$
 $C = 2 + 2 - 4 = 0.$

Из приведенного анализа следует, что наибольшее число фаз, находящихся в равновесии в двухкомпонентной системе, равно 4 (например, две твердые фазы одного и второго компонентов, жидкая фаза и пар). При этом система безвариантна ($C = 0$). Наибольшее число степеней свободы равно 3 (при $\Phi = 1$) — температура, давление и концентрация одного из компонентов (c_1). Концентрация второго компонента — величина зависимая и находится из уравнения $c_2 = 100\% - c_1$. Состав (концентрацию) выражают в мольных или весовых процентах.

В общем случае для построения диаграмм состояния двухкомпонентных систем пользуются тремя осями координат: t , p и c . При этом получают пространственные модели. В частном случае при изучении конденсированных систем, состоящих только из жидких и твердых фаз, фактор давления можно не учитывать, тем более, если исследование проводится при атмосферном давлении, колебания которого незначительны. В этом случае построение фазовых диаграмм упрощается (плоскостное изображение в координатах *температура — концентрация*). В дальнейшем будут рассматриваться только такие системы. Примером конденсированной двухкомпонентной системы может служить сплав из двух нелетучих металлов.

Сплавами (в широком смысле этого слова) называются системы, полученные сплавлением металлов, неметаллов, оксидов, сульфидов, органических веществ. В настоящее время в качестве конструкционных материалов почти не применяются чистые металлы, зато широко используются их различные сплавы. Сочетание нескольких металлов или металлов с неметаллами при получении сплавов приводит к появлению ряда ценных свойств, которые отсутствуют у отдельно взятых веществ (твердость, прочность, жароустойчивость, антикоррозийность, высокое электросопротивление и др.).

Главнейшие методы изучения сплавов — микроскопические исследования, рентгеновский структурный анализ и термический анализ.

Термический анализ — основывается на определении температур фазовых превращений и применяется как для чистых веществ, так и для систем, состоящих из двух и большего числа компонентов. В простейшем случае фазовые превращения и появление или исчезновение тех или иных веществ в смеси наблюдают визуально. Этот прием используют для изучения прозрачных веществ при не очень высоких температурах. Для исследования металлов и других веществ чаще всего применяют метод, основанный на наблюдении за изменением температуры во времени и построении кривых (температура — время).

Допустим, что необходимо провести термический анализ сплава висмута с кадмием. Из этих металлов готовят ряд образцов известного состава. Например,

100% Bi
 90% Bi + 10% Cd
 80% Bi + 20% Cd

60% Bi + 40% Cd
 40% Bi + 60% Cd
 10% Bi + 90% Cd
 100% Cd

Количество образцов может быть бóльшим (с меньшим разрывом в концентрациях компонентов).

Каждый из приготовленных образцов расплавляют и затем, медленно охлаждая, регистрируют температуру расплава через определенные промежутки времени термометром или термопарой. По полученным данным строят кривые охлаждения (число таких кривых соответствует числу взятых образцов). Автоматическую запись кривых охлаждения или нагревания — *термографию* — проводят на пирометрах (системы Курнакова и др.).

Кривые охлаждения чистых металлов висмута и кадмия, а также их сплавов изображены на рис. 43. Кривая 1 характеризует охлаждение чистого висмута. Вначале температура равномерно понижается (происходит охлаждение расплавленного висмута). При 271°C висмут начинает кристаллизоваться: температура при этом остается постоянной (несмотря на продолжающееся охлаждение) вследствие выделения энергии кристаллической решетки. Постоянство температуры при отвердевании связано с безвариантностью системы. В данном случае $\Phi = 2$ (жидкая и твердая фазы). Применив уравнение правила фаз для конденсированных систем (139), имеем $C = K + 1 - \Phi = 1 + 1 - 2 = 0$.

После того как весь висмут отвердеет, температура снова начнет равномерно понижаться; происходит охлаждение отвердевшего металла.

Кривая 7 — кривая охлаждения чистого кадмия. Она аналогична по форме кривой 1, только температурная остановка в данном случае наблюдается при 321°C (температура плавления кадмия). Кривые 2, 3, 4, 5 и 6 характеризуют остывание сплавов различного состава. Рассмотрим одну из этих кривых, например кривую 2. Вначале температура равномерно падает, охлаждается жидкий сплав. При некоторой температуре скорость охлаждения становится меньшей, так как в жидкости появляются первые кристаллы висмута и выделяющаяся при этом теплота кристаллизации частично компенсирует охлаждение жидкого сплава. По мере охлаждения из жидкого сплава все больше и больше выделяется кристаллов висмута и увеличивается содержание кадмия в жидкой фазе. Наконец, при достижении определенной температуры и состава жидкой фазы наряду с висмутом начнет кристаллизоваться и кадмий. Температура при этом остается постоянной до

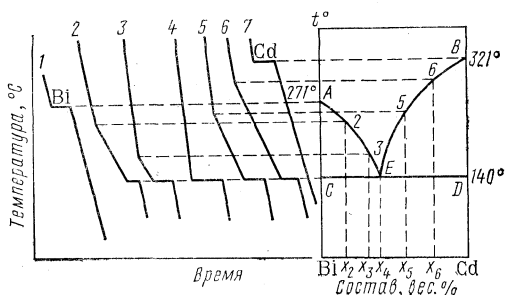


Рис. 43. Кривые охлаждения сплавов и фазовая диаграмма Bi—Cd

тех пор, пока полностью не отвердеет сплав. После этого начинается равномерное охлаждение застывшего сплава. Подобным же образом происходит охлаждение сплава 3, однако начало кристаллизации висмута из жидкого сплава (точка излома) наблюдается при более низкой температуре, чем у сплава 2. При охлаждении сплавов 5 и 6 из жидкой фазы первоначально выпадают кристаллы кадмия. Из сопоставления кривых охлаждения 2, 3, 5 и 6 видно, что процесс кристаллизации сплавов не происходит при какой-то одной постоянной температуре, а захватывает определенный интервал температур. При этом начало кристаллизации сплавов различного состава наблюдается при различных температурах; окончательное отвердевание их происходит при одной и той же температуре (140°C). Исключение представляет кривая охлаждения сплава 4. Она имеет такую же форму, как и у чистых металлов. При охлаждении такого сплава вплоть до 140°C кристаллизация не происходит. При 140°C из жидкой фазы в виде кристаллов одновременно начинают выпадать оба компонента, причем состав выпадающей твердой фазы одинаков с составом жидкого сплава. По этой причине процесс кристаллизации от начала до конца происходит при постоянной температуре (как у чистых металлов). Этот сплав, обладающий наиболее низкой температурой кристаллизации, называется *эвтектическим*.

Для данной пары металлов состав и температура плавления (кристаллизации) эвтектического сплава (*эвтектики*) вполне определенные и постоянные. Однако это постоянство состава и температуры плавления не связано с химическим взаимодействием компонентов системы. Оно объясняется отсутствием степеней свободы при указанном равновесии фаз. При температуре эвтектики в равновесии находятся 3 фазы: кристаллы кадмия, кристаллы висмута и жидкий сплав; число компонентов $K = 2$; отсюда $C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 3 = 0$.

Эвтектика — механическая смесь; по своей структуре она неоднородна и состоит из мелких кристаллов одного и другого компонента. (Одновременная кристаллизация обоих компонентов мешает образованию крупных кристаллов.)

Сплавы, не отвечающие составу эвтектики (дозэвтектические и заэвтектические), содержат включения крупных, хорошо образованных первичных кристаллов, сцементированные мелкозернистой структурой эвтектики.

На основе данных термического анализа можно построить диаграмму состояния различных пар металлов в координатах температура плавления — состав сплавов (*диаграммы плавкости*). Диаграмма плавкости Bi — Cd представлена на рис. 43 (справа). На оси абсцисс этой диаграммы указаны точки состава взятых образцов сплавов (x_2, x_3, x_4, x_5, x_6). Левый угол диаграммы соответствует 100% Bi (0% Cd), правый — 100% Cd (0% Bi).

Используя полученные кривые охлаждения сплавов известного состава, а также кривые чистых металлов, проектируют на ось ординат температуры начала и окончания кристаллизации взятых образцов. Таким путем на диаграмме $t_{пл}$ — состав получают ряд точек A, 2, 3, E, 5, 6, B. Их соединяют плавными линиями AE и BE. Поскольку

температуры окончания кристаллизации всех сплавов одинаковы, то проекции их лежат на одной прямой CD . Эта линия, отвечающая температурам полного отвердевания, называется *линией солидуса*.

Область диаграммы выше линии AEB характеризует жидкие сплавы всевозможного состава. Применив для этой области правило фаз, находим, что системы в данном случае будут бивариантными. $\Phi = 1$ (жидкая фаза); $C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 1 = 2$, т. е. как бы ни изменились состав сплавов и температура, количество фаз при этом остается прежним (одна фаза). Кривая AEB , отвечающая температурам начала кристаллизации, называется *линией ликвидуса*. Область ниже прямой CD соответствует твердым сплавам висмута и кадмия. Точка E выражает состав и температуру плавления эвтектического сплава (60% $Bi + 40\% Cd$). При этом $\Phi = 3$, $C = 0$. Состав и температура плавления эвтектики строго определенные.

Поле AEC — область сплавов с содержанием кадмия менее 40% отвечает одновременному сосуществованию в равновесии жидких расплавов переменного состава с кристаллами висмута. В этом случае $\Phi = 2$ и $C = 1$, т. е. до известного предела определенной температуре соответствует строго определенный состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с кристаллами. Поле BED — область сплавов с содержанием кадмия более 40% характеризует равновесие жидких сплавов различного состава с кристаллами кадмия при определенных температурах. Точка A является температурой плавления чистого висмута, точка B — температурой плавления чистого кадмия. По мере добавки к Bi кадмия или к Cd висмута температуры плавления металлов понижаются (всякая примесь, находящаяся в веществе, снижает его температуру плавления). Обычно путем определения температуры плавления и сопоставления ее с табличным значением делают заключение о чистоте данного вещества.

Итак, линия AE характеризует процесс кристаллизации висмута, а линия BE — процесс кристаллизации кадмия из жидких сплавов. Одновременно линии AE и BE указывают, как изменяется состав жидкой фазы по мере кристаллизации висмута и кадмия. Как при выделении из расплава кристаллов висмута, так и при кристаллизации кадмия содержание компонентов в жидком сплаве приближается к составу эвтектики (точка E). При достижении указанного состава жидкой фазы и температуры, соответствующей точке E , начинается совместная кристаллизация обоих металлов. Сплав застывает при постоянной температуре.

Вообще при охлаждении неэвтектических сплавов любого состава в первую очередь выделяются кристаллы того компонента, который находится в избытке по сравнению с составом эвтектики.

Вид, подобный диаграмме $Cd - Bi$, дают вещества, неограниченно растворимые в жидком состоянии и не образующие между собой химических соединений и твердых растворов (например, $Pb - Ag$, $Sb - Pb$, $Al - Si$, $LiCl - KCl$, $CaO - MgO$ и др.). Однако температура плавления и состав эвтектики будут в каждом случае разными в зависимости от природы взятых веществ. Нередки случаи, когда компоненты неограниченно растворяются друг в друге как в жидком, так и в

твердом состоянии (*твердые растворы*) и не образуют при этом между собой химических соединений (например, $\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$, $\text{Ag} - \text{Au}$, $\text{Bi} - \text{Sb}$ и др.). На основании рентгенографических исследований установлено, что существует два типа твердых растворов: а) замещения, б) внедрения. В первом случае атомы, молекулы или ионы одного вещества замещают в кристаллической решетке частицы другого вещества. Тип решетки при этом сохраняется. Твердые растворы замещения образуют компоненты, имеющие аналогичные химические формулы и небольшие различия в размерах молекул, атомов или ионов.

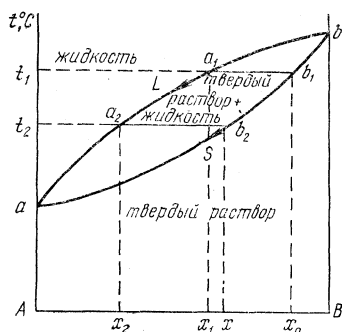


Рис. 44. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях

раствор состава a_1 (x_1), а состава b_2 (x) — a_2 (x_2) т. е. жидкий раствор богаче содержанием компонента с более низкой температурой плавления, а твердая фаза — более тугоплавким компонентом. Стрелками на кривых ликвидуса и солидуса показано направление изменения состава фаз системы при охлаждении. Опыт установлено, что отличающиеся первоначально по своему химическому составу кристаллы твердой фазы постепенно выравнивают свой состав, и, таким образом, твердый раствор представляет собой однофазную систему. Выравнивание состава твердого раствора происходит путем диффузии. Образование непрерывного ряда твердых растворов часто наблюдается при сплавлении металлов, при образовании минералов в природе (например, полевых шпатов и др.).

Иногда компоненты в твердом состоянии обнаруживают ограниченную растворимость друг в друге, т. е. растворяются только до определенного предела (например, $\text{Pb} - \text{Sn}$, $\text{Cu} - \text{Ag}$ и др.). Тип диаграммы, соответствующий этому случаю, рассматриваться не будет.

45. Двухкомпонентные водно-солевые системы

К распространенным и важным в практическом отношении относятся многие водно-солевые системы, в которых одним из компонентов является вода, а вторым — какая-либо растворимая в воде соль. Вод-

но-солевые системы обычно изучают при атмосферном давлении. Поскольку изменения его незначительны, то фактор давления при этом не учитывают. Как правило, диаграммы состояния таких систем являются плоскостными, построенными в координатах температура — состав. В редких случаях их изображают в пространстве, учитывая еще третью ось — ось давлений. Плоскостное изображение водно-солевых систем можно рассматривать как сечение пространственной диаграммы состояния плоскостью постоянного давления.

Если при растворении соль не образует с водой кристаллогидратов, то диаграмма состояния ее будет подобна диаграмме системы $\text{Cd} - \text{Bi}$ (см. рис. 43). Однако водно-солевые системы отличаются от металлических тем, что температуры плавления солей обычно очень высокие, часто выше критической температуры растворителя. Вследствие этого смеси солей с малым содержанием воды приготовить невозможно и участки диаграмм состояния, близкие по составу к чистым (100%) солям, не могут быть изучены.

Удобной для исследования во всех областях концентраций является система $\text{H}_2\text{O} - \text{AgNO}_3$, так как нитрат серебра смешивается с водой во всех отношениях (рис. 45). Точка A — температура плавления льда. Эта температура понижается при добавлении AgNO_3 вплоть до эвтектической точки K (47,1 вес. % AgNO_3 ; $t_{\text{пл}} = -7,3^\circ \text{C}$). Из растворов, содержащих AgNO_3 менее 47,1%, при охлаждении выделяются кристаллы льда (линия AK). Точка B соответствует температуре плавления соли. При добавлении воды температура плавления AgNO_3 понижается до точки K . Линия BK характеризует равновесие растворов различной концентрации (при содержании AgNO_3 более 47,1%) с кристаллами AgNO_3 при определенных температурах. Ее обычно называют кривой (или ветвью) растворимости соли. В этой области концентраций при охлаждении растворов выделяются кристаллы AgNO_3 .

В водно-солевых системах эвтектика называется *криогидратом*, а температура, ей отвечающая, — *криогидратной точкой*. Криогидрат представляет собой механическую смесь мелких кристаллов льда и соли. Криогидратные смеси благодаря низким и постоянным температурам плавления применяют в качестве охлаждающих составов.

В табл. 2 указаны состав и температура плавления некоторых криогидратных смесей.

Область на диаграмме $\text{H}_2\text{O} - \text{AgNO}_3$, лежащая выше линии AKB , характеризует ненасыщенные растворы AgNO_3 в воде. При этом системы бивариантны; можно до известного предела произвольно изменять два условия: температуру и концентрацию растворов. Число фаз не будет меняться. Любые точки на линиях AK и BK , а также на участ-

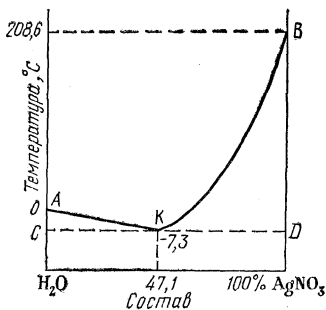


Рис. 45. Диаграмма состояния $\text{H}_2\text{O} - \text{AgNO}_3$

Таблица 2

Температура плавления и состав некоторых криогидратных смесей

Соль	Криогидратная температура, °С	Безводная соль в криогидрате, вес, %
KNO ₃	—2,9	10,9
KCl	—11,1	19,8
NH ₄ Cl	—16,0	19,4
(NH ₄) ₂ SO ₄	—19,05	38,4
NaCl	—21,2	22,42
NaBr	—24,0	41,3
CaCl ₂ ·6H ₂ O	—55,0	29,9

ках, ограниченных ими и линией солидуса CD , проходящей через точку K , выражают равновесия двухфазных систем при определенных условиях (парообразная фаза не учитывается). При этом $C = 1$.

В криогидратной точке система безвариантна. Здесь одновременно из раствора выпадают кристаллы льда и $AgNO_3$. Образуется эвтектическая смесь ($\Phi = 3$; $C = 0$). По этой причине криогидратная точка строго задана как по составу, так и по температуре. Изменение хотя бы одного из условий приводит к исчезновению какой-либо фазы.

По диаграмме водно-солевых систем определяют растворимость солей при заданных температурах, а также находят состав и температуру плавления криогидратных смесей.

46. Двухкомпонентные системы с образованием химических соединений. Понятие о физико-химическом анализе

Если компоненты способны взаимодействовать друг с другом с образованием одного или нескольких химических соединений, то вид диаграммы плавкости усложняется. В этом случае на кривых появляется одна или несколько *максимальных точек*. Число максимумов на диаграмме состояния соответствует числу образующихся в системе химических соединений. Опустив перпендикуляры из точек максимума на ось абсцисс, можно определить состав и формулы образовавшихся химических соединений.

Рассмотрим простейший случай фазовой диаграммы состояния $Mg - Ca$ с одним химическим соединением, устойчивым при плавлении (рис. 46). При составе x_0 металлы (магний и кальций) способны образовывать химическое соединение Mg_4Ca_3 , обладающее температурой плавления, отвечающей точке D . Причину появления максимальной (по температуре) точки D на кривой плавкости можно выяснить, проведя линию MN через точку D и рассмотрев образовавшиеся при этом две частные двухкомпонентные системы: $Mg - Mg_4Ca_3$ и $Mg_4Ca_3 - Ca$. Обе частные диаграммы сходны с рассмотренной ранее диаграммой $Bi - Cd$. Точка A соответствует температуре плавления чистого маг-

ния ($632,6^{\circ}\text{C}$). При добавлении к нему кальция температура магния плавно понижается до эвтектики E_1 вдоль линии AE_1 .

Точка максимума D соответствует температуре плавления чистого (без избытка кальция или магния) химического соединения Mg_4Ca_3 . В данном случае компоненты взяты в строго стехиометрических количествах, необходимых для образования химического соединения. Сплавы левее точки D содержат в избыточном количестве магний. Химическое соединение возникает в жидком сплаве до тех пор, пока магнием не будет связан весь имеющийся кальций. Оставшийся избыток магния будет действовать как примесь к соединению, понижая его температуру плавления. Кривые кристаллизации магния AE_1 и химического соединения DE_1 пересекаются в точке E_1 . При достижении температуры и состава, соответствующих этой точке, начинает кристаллизироваться эвтектическая смесь, состоящая из кристаллов магния и Mg_4Ca_3 .

Составы сплавов металлов правее точки D содержат избыточное количество кальция по сравнению с тем, которое необходимо для образования химического соединения. В данном случае избыточный кальций будет также способствовать снижению температуры плавления образующегося химического соединения вплоть до температуры эвтектики состава E_2 (смесь кристаллов Mg_4Ca_3 и Ca). Таким образом, только состав, отвечающий точке D , в котором не содержится ни избытка магния, ни избытка кальция, т. е. оба металла взяты в количествах, необходимых для образования чистого химического соединения, будет обладать максимальной температурой плавления. Если теперь объединить эти две частные диаграммы, то получим общую диаграмму состояния $\text{Mg} - \text{Ca}$ с одним химическим соединением Mg_4Ca_3 .

На данной диаграмме кривая AE_1DE_2B является линией ликвидуса. Она проходит через один максимум. Выше ее находится область жидких сплавов Ca и Mg различного состава (L). Линия солидуса eE_1fgE_2h ограничивает область затвердевших сплавов от области гетерогенного равновесия, где одновременно присутствуют в равновесии две или даже три (точки E_1 и E_2) фазы. Поле 1 характеризует равновесие кристаллов магния с жидкими расплавами, с высоким процентом магния. Поля 2 и 3 отвечают равновесию кристаллов Mg_4Ca_3 с жидкими расплавами. Поле 4 — равновесию кристаллов кальция с жидкими сплавами, которые богаты кальцием. Кристаллические фазы областей ниже линии солидуса указаны на диаграмме $\text{Mg} - \text{Ca}$ (см. рис. 46). В точке D (явный максимум) состав жидкой фазы одинаков с составом выпадаю-

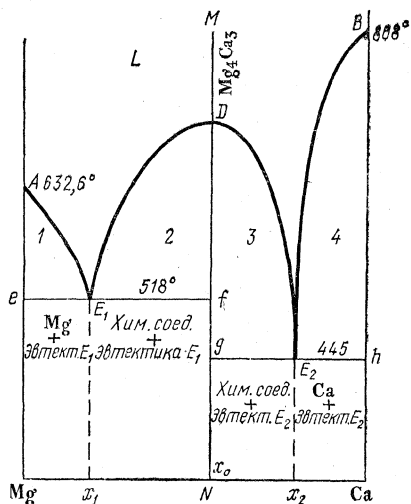


Рис. 46. Диаграмма состояния $\text{Mg}-\text{Ca}$

щих из расплава кристаллов химического соединения Mg_4Ca_3 , что говорит о прочности данного соединения. В случае если образующееся химическое соединение непрочное и разлагается еще до температуры своего плавления, то на диаграмме плавкости максимум не достигается.

Рис. 47 представляет собой диаграмму состояния такого типа (скрытый максимум показан пунктиром).

Химическое соединение состава точки C (A_mB_n) устойчиво только до температуры t_2 . При этой температуре (она ниже температуры плавления A_mB_n) соединение разлагается с образованием двух фаз: жидкого расплава D и кристаллов компонента B . Одновременно протекает и обратный процесс — образование кристаллов A_mB_n в результате взаимодействия жидкой фазы D с кристаллами компонента B .

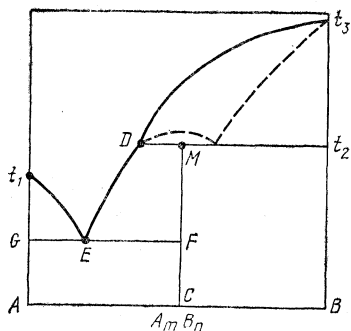


Рис. 47. Диаграмма состояния системы с образующимся неустойчивым химическим соединением A_mB_n

При температурах выше t_2 (но не более t_3) из расплавов, богатых компонентом B , выпадают только кристаллы B , поскольку химическое соединение в этой области уже не существует.

Чем больше склонны компоненты к образованию химических соединений, тем больше на фазовых диаграммах будет появляться явных или скрытых максимумов.

Чем больше склонны компоненты к образованию химических соединений, тем больше на фазовых диаграммах будет появляться явных или скрытых максимумов.

Диаграммы с одним химическим соединением, подобные диаграмме $Ca - Mg$, образуют $Mg - Pb$ (с соединением $PbMg_2$); $Mg - Sn$ (с соединением $SnMg_2$); $Mg - Si$ (с соединением Mg_2Si) и др. В ряде случаев образующиеся соединения подчиняются правилу валентности, в некоторых случаях это правило не соблюдается (например, Mg_4Ca_3). Изучение систем методом термического анализа значительно расширило представления о химизме.

В водно-солевых системах образование кристаллогидратов (химических соединений солей с водой) также сопровождается появлением на кривых растворимости фазовых диаграмм одного или нескольких максимумов (по числу возможных кристаллогидратов) и ряда эвтектик между кристаллогидратами различного состава.

Руководствуясь диаграммами плавкости, можно подбирать состав сплавов, обладающих определенной температурой плавления (низкой или высокой). Если из данной пары веществ нужно получить сплав с низкой температурой плавления, то компоненты берут в таком соотношении, в каком они находятся в эвтектическом сплаве. По диаграмме можно также определять состав сплавов, обладающих наиболее высокими температурами плавления, хорошими механическими свойствами (мелкозернистые эвтектические сплавы), области устойчивости и распада образующихся соединений, твердых растворов, условия образования новых кристаллических модификаций и т. д. Фазовые диаграммы состояния широко используют при получении

различных сплавов, при расчетах состава шлаков, шихты для получения стекла, цемента, огнеупорных материалов. Диаграммы состояния применяют также для нахождения состава сплава, предварительно точно определив его температуру плавления (т. е. для целей анализа). При этом очень важно, чтобы в данной смеси не присутствовали примеси посторонних веществ, которые могут исказить результаты анализа.

В Советском Союзе в области изучения фазовых равновесий работал крупнейший ученый и выдающийся деятель отечественной промышленности Н. С. Курнаков (1860—1941). Изучение Курнаковым равновесий в различных солевых системах способствовало выяснению условий кристаллизации солей в природе, что дало возможность научно эксплуатировать солевые богатства нашей страны. Курнаковым совместно с учениками были разработаны методы извлечения глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ из воды залива Каспийского моря — Кара-Богаз-Гола, переработки соликамского карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с целью выделения из него чистого хлористого калия и получения фосфорно-аммиачно-калиевых концентрированных удобрений в формах, легко усваиваемых растениями, и многие другие.

Ряд работ был выполнен Курнаковым по изучению металлических сплавов. Это способствовало изготовлению и широкому применению ряда ценных сплавов в технике. В этих, а также в других работах Курнаков умело сочетал теорию и практику, интересы науки и промышленности. Так, например, установленный им факт понижения электропроводности и температурного коэффициента при образовании металлами твердых растворов способствовал успешному развитию производства реостатных сплавов.

Своими работами в области металлических сплавов Курнаков создал новое направление в металлографии, главной особенностью которого является изучение механических свойств металлических систем в зависимости от состава и температуры. Эта зависимость позволяет устанавливать физико-химическую природу и границы существования фаз и создает необходимые предпосылки для выбора состава и условий обработки важных для промышленности металлических материалов.

Работы Курнакова по металлическим сплавам и солевым системам явились основой для создания нового раздела химии — *физико-химического анализа*, изучающего превращения веществ посредством физических и геометрических методов.

В основе физико-химического анализа лежит количественное изучение зависимости состава и измеримых на опыте физических свойств системы, например твердости, вязкости, электропроводности, температуры кристаллизации, поверхностного натяжения и др. Найденные опытным путем соотношения изображаются графически в виде диаграмм состав — свойство, называемых также *химическими диаграммами*. Ранее рассмотренный термический анализ сплавов, основанный на построении и расшифровке диаграмм плавкости ($t_{\text{крист}}$ — состав), является частным случаем физико-химического анализа.

Геометрическое исследование химических диаграмм дает возможность сделать заключения о характере взаимодействия компонентов

(образуют ли они механические смеси, твердые растворы или химические соединения), о химическом составе, природе и границах существования возникающих в системе фаз, не выделяя их из системы, как это делается при обычном химическом анализе. Это говорит о большом преимуществе физико-химического анализа. В основе геометрического исследования химических диаграмм лежат два принципа, введенных Курнаковым: 1) *принцип непрерывности*; 2) *принцип соответствия*.

Первый принцип заключается в том, что непрерывное изменение состава системы вызывает непрерывное изменение ее свойств. Согласно второму принципу каждой фазе (или комплексу фаз) системы отвечает определенный геометрический образ на химической диаграмме. В дополнение к данному принципу Курнаковым в 1912 г. было введено понятие о *сингулярных (дальтоновских) точках* химической диаграммы. Сингулярной называется точка на химической диаграмме, отвечающая определенному недиссоциированному химическому соединению. Какое бы физическое свойство ни изучалось для данной системы (температура плавления, вязкость, плотность и др.), эта характерная точка диаграммы (максимума, минимума или точка пересечения двух ветвей одной и той же кривой) всегда лежит при одном и том же химическом составе.

«Химия, — говорил Курнаков, — получает международный геометрический язык, аналогичный языку химических формул, но гораздо более общий, так как относится не только к определенным соединениям, но и ко всем химическим превращениям».

Физико-химический анализ в настоящее время получил широкое применение в исследовательских работах как наиболее общий, тонкий и надежный метод исследования веществ и их превращений. Он широко используется во всех областях химии и химической технологии, а также в минералогии, металлургии, галургии (соляном деле) и других науках. Частным случаем физико-химического анализа является использование различных физических свойств сложных систем для определения их состава. *Физико-химические методы анализа* благодаря скорости выполнения, автоматизации, объективной оценке результатов и возможностям определения малых количеств часто оказываются незаменимыми при проведении производственного контроля. Все чаще и чаще, особенно в экспресс-лабораториях, физико-химические методы (колориметрический, спектральный, полярографический, рефрактометрический и др.) вытесняют более продолжительные и кропотливые методы химического анализа.

Б. РАСТВОРЫ

47. Растворы — физико-химические системы. Концентрация растворов

Растворами называются гомогенные системы из двух или нескольких веществ, состав которых может изменяться в довольно широких пределах; свойства растворов (плотность, температура кипения, тем-

пература замерзания, вязкость и др.) при этом, как правило, изменяются постепенно, плавно. Растворы играют большую роль в природе и технике. Все природные воды (морская, речная, вода минеральных источников) являются растворами. Растворы различных солей содержатся в клетках животных и растений. Большое применение имеют растворы в химической технологии, в лабораторной практике, в быту.

В конце XIX в. наметилось два направления в изучении растворов. Согласно одному из них растворы рассматривались как чисто физические системы, в которых растворитель играет роль индифферентной среды, а растворенное вещество распределяется по объему аналогично газу (*физическая теория* разбавленных растворов Вант-Гоффа).

Второе направление развивал Д. И. Менделеев. Оно основывалось на изучении взаимодействия между компонентами растворов (*химическая теория* растворов). Однако Менделеев не отвергал и физической теории растворов. Он указывал на необходимость создания общей теории растворов, охватывающей физические и химические представления.

В настоящее время растворы рассматривают как физико-химические системы, занимающие по своим свойствам промежуточное положение между механическими смесями (физическими системами) и химическими соединениями. Общее между механическими смесями и растворами состоит в том, что как в тех, так и в других сохраняются химические свойства первоначально взятых веществ. (В химических соединениях свойства исходных веществ исчезают и появляются новые). Растворы и механические смеси не обладают постоянным составом, состав же химических соединений строго постоянен. Растворы — гомогенные системы, механические смеси — гетерогенны. В некотором отношении растворы сходны с химическими соединениями. Так, например, растворение веществ и химическое взаимодействие сопровождаются тепловыми эффектами, тогда как при простом смешении тепловых эффектов не наблюдается.

Таким образом, растворы нельзя целиком отнести ни к механическим смесям, ни к химическим соединениям. Это промежуточные между механическими смесями и химическими соединениями системы с характерными для них физико-химическими закономерностями.

По агрегатному состоянию растворы делят на три группы: 1) растворы газов в газах (газовые смеси); 2) жидкие растворы; 3) твердые растворы.

В данном разделе будут рассматриваться только жидкие растворы.

Жидкие растворы — большая и важная группа растворов в свою очередь подразделяется на: 1) растворы твердых тел в жидкостях; 2) растворы жидкостей в жидкостях; 3) растворы газов в жидкостях.

Основной характеристикой всякого раствора является его *концентрация*, которая показывает, в каком соотношении (весовом или объемном) взяты растворитель и растворяемое вещество. Как правило, растворителем выступает тот компонент, который содержится в растворе в относительно большем количестве. В химии чаще всего концентрацию растворов выражают:

1) в весовых процентах (количеством граммов растворенного вещества в 100 г раствора);

2) числом грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1000 см³ раствора (нормальность);

3) числом молей растворенного вещества в 1000 см³ раствора (молярность);

4) числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя (моляльность);

5) в мольных долях или мольных процентах. Мольная доля показывает, какую часть от общего количества молей раствора составляет растворенное вещество (или растворитель).

В физической химии для выражения концентраций растворов применяют главным образом 3, 4, 5-й способы.

Если обозначить n_b — число молей растворенного вещества, а n_a — число молей растворителя, то отношение

$$\frac{n_b}{n_a + n_b} = N_b$$

является мольной долей растворенного вещества, а $\frac{n_a}{n_a + n_b} = N_a$ — мольной долей растворителя. Мольные доли, увеличенные в сто раз, называются мольными процентами. $N_a + N_b = 1$, т. е. сумма мольных долей растворителя и растворенного вещества равна единице, а сумма их мольных процентов равна 100.

48. Растворы твердых тел в жидкостях

Растворение — процесс самопроизвольный, идущий с убылью свободной энергии при соприкосновении растворяемого вещества с растворителем. Процесс растворения твердых веществ в жидкостях имеет две стадии: 1) разрушение кристаллической решетки; 2) диффузия растворенного вещества в объем растворителя. Активную роль в первом процессе играют молекулы растворителя, которые, внедряясь в решетку, ослабляют силы связи между частицами и способствуют переводу вещества из твердого в жидкое агрегатное состояние. Без такого перехода невозможно растворение. Вторая стадия — диффузия вещества в объем — проходит очень медленно; она и определяет общую малую скорость процесса растворения.

Скорость растворения можно увеличить путем измельчения вещества (при этом поверхность соприкосновения растворяемого вещества с растворителем становится больше) перемешиванием и нагреванием раствора. Скорость растворения изменяется во времени. По мере увеличения концентрации раствора скорость растворения уменьшается, так как при этом все более вероятным становится обратный процесс возврата частиц из раствора в кристаллическую решетку (процесс кристаллизации).

Если растворитель соприкасается с большим количеством растворяемого вещества, то через некоторое время раствор окажется насыщенным. *Насыщенным* называется такой раствор, который находится в фазовом динамическом равновесии с избытком растворя-

емого вещества. В таком растворе в единицу времени кристаллизуется столько же вещества, сколько его растворяется (скорость кристаллизации равна скорости растворения). Поэтому концентрация насыщенного раствора для данного вещества при данной температуре есть величина постоянная. Эта концентрация и характеризует растворимость данного вещества.

Всякий раствор, концентрация которого меньше концентрации раствора, насыщенного при данной температуре, называется *ненасыщенным*. В таком растворе возможно дополнительное растворение некоторого количества вещества (до предела насыщения).

Раствор, концентрация которого больше концентрации насыщенного при данных условиях, называется *пересыщенным*. Такие растворы можно получать осторожным охлаждением ненасыщенных растворов, концентрация которых близка к насыщению. При понижении температуры растворимость вещества понижается. Наконец, при некоторой температуре должна наступить кристаллизация, однако довольно часто вещество не кристаллизуется. Его содержание в растворе окажется большим, чем это соответствует концентрации насыщенного при данной температуре раствора, т. е. наблюдается пересыщение. Пересыщенные растворы неустойчивы (метастабильны). Сильное встряхивание или внесение «затравки» (кристалла растворенного или изоморфного с ним вещества) вызывает мгновенную кристаллизацию. При этом пересыщенный раствор переходит в насыщенный, избыток вещества выпадает в осадок, а температура раствора вследствие выделения энергии образования кристаллической решетки повышается. Пересыщенные растворы изучал Т. Е. Ловиц (1785). Явление пересыщения как нежелательное явление приходится учитывать в аналитической химии при получении осадков (например, при качественном обнаружении катионов K^+ , Na^+ и в других случаях). Растворимость твердых веществ в жидкостях зависит от природы растворяемого вещества, природы растворителя и температуры. Абсолютно нерастворимых веществ в природе не существует. Практически нерастворимы в воде $BaSO_4$, $AgCl$, $Fe(OH)_3$, $CaCO_3$ и другие вещества. Одно и то же вещество в различных растворителях растворяется в неодинаковой степени. Это видно из данных табл. 3.

Таблица 3

Растворимость некоторых веществ в различных растворителях при 25° С

Растворитель	Растворенное вещество, г-моль/1000 г растворителя		
	иодид калия	мочевина	нафталин
Вода	8,91	14,3	0,00024
Метиловый спирт	1,09	3,0	0,75
Этиловый спирт	0,13	0,96	0,88
Пропиловый спирт	0,026	—	0,75

С повышением температуры растворимость подавляющего большинства твердых веществ увеличивается (например, AgNO_3 , $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, KCl , KNO_3 , KOH и др.). Растворимость таких веществ, как NaCl , AlCl_3 , при нагревании повышается незначительно. Растворимость некоторых соединений лития и кальция даже понижается с ростом температуры. Данные растворимости некоторых веществ при различных температурах приведены в табл. 4.

Таблица 4

Растворимость веществ в воде (в граммах безводного вещества в 100 г раствора)

Вещество	Температура, °С								
	0	10	20	30	40	50	60	80	100
AgNO_3	55,6	63,3	69,5	74,0	77,0	80,2	82,5	86,7	90,0
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	12,9	14,8	17,2	20,0	22,5	25,0	28,5	35,5	43,0
KNO_3	11,7	17,3	24,1	31,5	39,1	46,2	52,5	62,8	71,1
NaCl	26,3	26,3	26,4	26,5	26,7	26,9	27,0	27,6	28,1
$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	26,2	—	25,7	—	24,5	—	24,0	23,1	22,8
Ca(OH)_2	0,19	0,18	0,17	0,16	0,14	0,13	0,12	0,08	—

Из приведенных данных видно, что растворимость KNO_3 в пределах от 0 до 100° С увеличилась примерно в 6 раз, растворимость NaCl в том же интервале температур увеличилась всего лишь на 7%, а растворимость Ca(OH)_2 понизилась более чем в два раза.

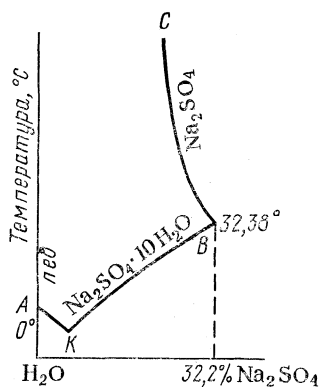
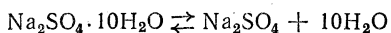


Рис. 48. Равновесия в системе вода — сульфат натрия

Изменение растворимости с температурой принято изображать графически в виде *кривых растворимости* (откладывают состав раствора по оси абсцисс, а температуру — по оси ординат). Если кривая растворимости и имеет плавный характер и не содержит изломов, то это указывает на то, что при любой температуре из раствора выделяется в виде кристаллов вещество с одинаковым составом. Появление одного или нескольких изломов на кривых растворимости говорит о том, что в составе выпадающих кристаллов произошли какие-то изменения (либо кристаллогидрат перешел в безводную соль, либо в кристаллогидрате уменьшилось содержание воды). Иногда излом на кривой соответствует полиморфному превращению.

Рассмотрим диаграмму двухкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 48). Линия AK характеризует выделение кристаллов льда из растворов с малым содержанием соли. Кривая KBC является кривой растворимости сульфата натрия. В точке B она имеет излом. До тем-

температуры $32,38^{\circ}\text{C}$ и при содержании сульфата натрия в растворе менее $32,2\%$ (вплоть до состава K) из насыщенных растворов в качестве твердой фазы выпадают кристаллы десятиводного кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (кривая KB). Постепенный подъем этой кривой указывает на увеличение растворимости данного кристаллогидрата с ростом температуры. Точка B соответствует превращению $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в безводную соль:



Она называется *точкой перехода*. При этом система безвариантна, так как при наличии двух компонентов находятся в равновесии 4 фазы: две соли, жидкий раствор и пар. Следовательно, $C = K + + 2 - \Phi = 2 + 2 - 4 = 0$.

Таким образом, равновесие, отвечающее точке B , может существовать только при строго заданных температуре и концентрации раствора ($t = 32,38^{\circ}\text{C}$; $32,2\% \text{Na}_2\text{SO}_4$).

При дальнейшем повышении температуры (выше $32,38^{\circ}\text{C}$) из насыщенных растворов будут выпадать только кристаллы безводной соли. Поворот кривой растворимости безводной соли (BC) вверх с загибом влево указывает на то, что с повышением температуры растворимость Na_2SO_4 уменьшается. Точка K на диаграмме $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ является криогидратной. Она соответствует одновременному равновесию четырех фаз: кристаллов льда, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, жидкого раствора и пара. Криогидрат имеет постоянный состав и температуру плавления (кристаллизации), так как в системе при указанном равновесии отсутствуют степени свободы.

49. Сольватная (гидратная) теория растворов

Свойствам жидких растворов в своих трудах большое внимание уделял Д. И. Менделеев. Выяснению природы растворов Менделеев посвятил две фундаментальные работы: «Рассуждение о соединении спирта с водой» (1865) и «Исследование растворов по удельному весу» (1887). Наблюдая на опыте изменение объема при смешивании спирта и серной кислоты с водой и выделение при этом большого количества теплоты (особенно во втором случае), ученый пришел к заключению, что при смешивании между спиртом и водой, а также между серной кислотой и водой происходит взаимодействие.

Процесс взаимодействия растворенных веществ с растворителем называется *сольватацией*. Если растворителем служит вода, то такой процесс называют *гидратацией*. Продуктами взаимодействия являются в общем случае *сольваты*, в водных растворах — *гидраты*. Теория растворов, предложенная Менделеевым, получила поэтому название *гидратной (химической) теории*.

В 1887 г. Менделеев писал: «Растворы представляют жидкие диссоциированные системы, образованные частицами растворителя, растворенного тела и тех определенных нестойких, но экзотермических соединений, которые между ними происходят, одного или нескольких

смотря по природе составляющих начал ... Таким и представляется мне раствор». Гидратная теория Менделеева явилась основой в работах И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского, открывших процесс сольватации (гидратации) ионов. Развитие этого направления позволило применить разнообразные физико-химические методы для выяснения закономерностей образования соединений растворенных веществ и растворителей (А. Ф. Капустинский, Е. Н. Гапон и др.).

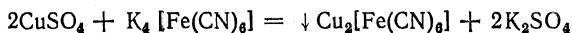
В настоящее время установлено, что связь в сольватах и гидратах осуществляется либо в результате электростатического взаимодействия между полярными молекулами веществ, либо вследствие возникновения водородной связи (см. § 19). При образовании гидратов спирта из полярных молекул C_2H_5OH и H_2O , по-видимому, действуют оба эти фактора.

Если растворяемое вещество диссоциирует на ионы, то молекулы полярного растворителя (например, воды) взаимодействуют своими электрическими полями, вследствие чего в растворах образуются в большей или меньшей степени гидратированные ионы. Сольваты и гидраты, как правило, не отличаются постоянством состава. Их состав меняется в зависимости от концентрации раствора и температуры. С повышением концентрации раствора и его температуры число молекул воды, входящих в гидрат или гидратированный ион, уменьшается. Это обусловлено не только уменьшением доли растворителя в растворе, но также усилением хаотического движения частиц и увеличением числа их столкновений (часть молекул воды при этом может отрываться от частиц растворенного вещества).

50. Осмотическое давление в растворах неэлектролитов и электролитов

Осмотическим давлением называется давление, наблюдаемое в растворах и вызываемое ударами частиц растворенного вещества (молекул, ионов и сольватов), находящихся в беспорядочном тепловом движении, о стенки сосуда.

Непосредственно обнаружить и измерить осмотическое давление раствора невозможно, поскольку о стенку сосуда одновременно ударяются не только частицы растворенного вещества, но и молекулы растворителя. Для измерения осмотического давления необходимо отделить раствор от чистого растворителя при помощи полупроницаемых перегородок, способных пропускать растворитель и задерживать частицы растворенного вещества. Свойством полупроницаемости обладают некоторые ткани животных и растений (бычий пузырь, плавающий пузырь рыб, протоплазма живых клеток), а также пленки, полученные искусственным путем, например, из коллодия, целлофана, пергамента и др. Полупроницаемой является пленка из соли $Cu_2 [Fe (CN)_6]$. Эта соль может образоваться в порах глиняного сосуда, если вначале заполнить сосуд раствором $CuSO_4$, а затем сменить на раствор $K_4 [Fe (CN)_6]$:



После такой обработки стенки глиняного сосуда могут служить полупроницаемой перегородкой.

Приборы, измеряющие осмотическое давление, называются *осмометрами*. Известно много различных конструкций осмометров, однако основной частью каждого из них является *полупроницаемая перегородка*. Схема простейшего осмометра изображена на рис. 49. В широкий сосуд *A* помещают чистый растворитель; в осмотическую ячейку *B*, затянутую внизу полупроницаемой перегородкой *C*, наливают раствор, осмотическое давление которого необходимо измерить. Через некоторое время объем раствора увеличится вследствие диффузии молекул растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор. *Диффузия* — направленный процесс и совершается в данном случае преимущественно из сосуда *A* с большей концентрацией молекул растворителя (чистый растворитель) в сосуд *B* с меньшей их концентрацией (раствор)*.

Перемещение растворителя в сторону раствора, возникающее при наличии полупроницаемой перегородки, называется *осмосом*.

Частицы растворенного вещества перейти при этом в растворитель не могут — этому препятствует полупроницаемая перегородка. Ударяясь о нее, они создают осмотическое давление, которое количественно может быть определено по тому дополнительному гидростатическому давлению, которое надо приложить к раствору, чтобы предотвратить переход молекул растворителя в раствор. Это давление равно произведению плотности раствора на разность уровней h в трубке и в сосуде с растворителем.

Итак, в осмометре действуют две противоположные силы: сила осмотического давления, способствующая всасыванию растворителя внутрь осмометра, и гидростатическое давление столба жидкости в осмометре, препятствующее и в конечном счете прекращающее осмотическое всасывание растворителя.

Иногда для более точного измерения осмотического давления π осмотическую ячейку, заполненную раствором данной концентрации, соединяют с манометром и источником внешнего давления p . Постепенно изменяя внешнее давление p , наблюдают за скоростью всасывания v воды из сосуда *A* в ячейку (см. рис. 49). При $p < \pi$ эта скорость будет положительной, при $p > \pi$ — отрицательной, т. е. вода при этом выжимается из ячейки. Когда $v = 0$, то $p = \pi$. Это значение избыточного давления обычно находят графически путем определения нескольких положительных и отрицательных значе-

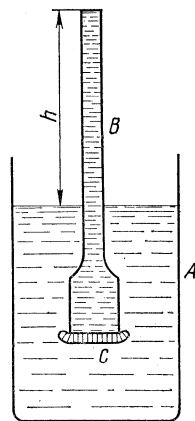


Рис. 49. Схема простейшего осмометра

* Молекулы воды могут двигаться через перегородку и в обратном направлении, но в меньшем количестве.

ний v для ряда давлений. Найденные точки v при различных значениях p (p_1, p_2, p_3 и т. д.) соединяют прямой. Пересечение этой линии с осью абсцисс ($v = 0$) соответствует величине p , а следовательно, и π раствора (рис. 50).

На основании многочисленных опытных данных по измерению осмотического давления растворов при различных температурах и концентрациях было установлено, что разбавленные растворы довольно хорошо подчиняются законам идеального газа. Так, например, осмотическое давление растворов π при постоянной температуре изменяется

прямо пропорционально концентрации их (закон Бойля — Мариотта):

$$\pi_1/c_1 = \pi_2/c_2 \text{ или } \pi/c = \text{const}, \pi = \text{const } c.$$

Разбавленные растворы также достаточно точно подчиняются закону Шарля. Уравнение (23) для растворов можно записать так:

$$\pi_1/T_1 = \pi_2/T_2 \text{ или } \pi/T = \text{const}, \pi = \text{const } T,$$

т. е. осмотическое давление растворов прямо пропорционально абсолютной температуре при постоянной концентрации.

Для разбавленных растворов применим закон Авогадро: растворы различных веществ при одинаковых концентрациях и температуре обладают одинаковым осмотическим давлением. Такие растворы называются изотоническими.

К разбавленным растворам, так же как к идеальным газам, применимо уравнение состояния идеального газа: кроме того, молярная газовая постоянная R , вычисленная по величинам осмотического давления при заданных температурах и концентрациях растворов, имеет то же числовое значение, что и для идеальных газов.

Применительно к растворам с учетом (26) $n/v = c$, уравнение (1) можно записать в виде

$$\pi = cRT, \quad (140)$$

где π — осмотическое давление раствора, Н/м² (Па); c — концентрация раствора, кмоль /м³; R — молярная газовая постоянная, Дж/(кмоль · К) ($8,314 \cdot 10^3$).

При помощи уравнения (140) можно рассчитать осмотическое давление раствора, если известны концентрация и температура его. По значениям π при заданной температуре можно определять концентрацию растворов, а также молекулярную массу растворенного вещества. Сходство разбавленных растворов с идеальными газами выражено в законе Вант-Гоффа (1887): осмотическое давление растворенного вещества в разбавленном растворе равно тому газовому давлению, которое производило бы это же вещество, если бы оно в виде

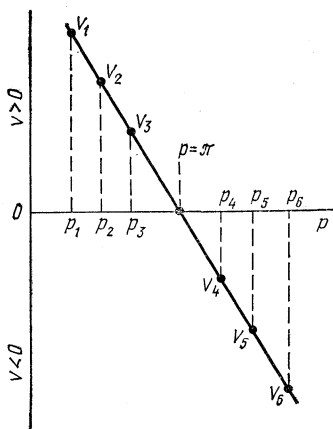


Рис. 50. Определение осмотического давления по величине избыточного давления

газа при той же температуре занимало тот же объем, что и раствор.

Вант-Гофф, как уже указывалось, был сторонником физической теории растворов. Он считал, что растворитель по отношению к растворенному веществу ведет себя совершенно индифферентно и, следовательно, удаление и введение растворителя не изменяет свойств системы. Однако это справедливо только для случая сильно разбавленных растворов. Концентрированные растворы отступают от закона Вант-Гоффа и тем сильнее, чем выше их концентрация.

Систематические отклонения от закона Вант-Гоффа (даже при условии сильного разбавления) обнаруживают растворы электролитов (растворы кислот, щелочей и солей). У этих веществ найденные на опыте величины осмотического давления всегда оказываются больше вычисленных по уравнению (140).

Для приведения в соответствие вычисленных величин π с найденными на опыте в уравнение (140) Вант-Гофф ввел поправочный коэффициент i , который он назвал *изотоническим коэффициентом* ($i > 1$). Таким образом, уравнение (140) применительно к растворам электролитов будет иметь вид

$$\pi = icRT. \quad (141)$$

Изотонический коэффициент i показывает, во сколько раз $\pi_{\text{оп}}$ больше $\pi_{\text{выч}}$, т. е. $\pi_{\text{оп}}/\pi_{\text{выч}} = i$.

Увеличение осмотического давления по сравнению с заданной концентрацией вещества в i раз связано с увеличением числа частиц в растворе электролитов вследствие процесса электролитической диссоциации и, как показал Аррениус, зависит от степени диссоциации растворенного вещества α в данном растворителе. Найдем связь между i и α .

Допустим, что в литре раствора содержится N молекул электролита. Из них x молекул распадается на ионы. Степень диссоциации $\alpha = x/N$, откуда количество диссоциированных молекул равно $x = N\alpha$, а количество недиссоциированных молекул $N - N\alpha$. Общее число частиц в растворе (молекул и ионов) возрастает и для простейшего случая бинарного электролита составит $N - N\alpha + 2N\alpha = N + N\alpha$. Увеличение числа частиц (и осмотического давления) в растворе характеризуется величиной изотонического коэффициента i :

$$i = \frac{N + N\alpha}{N}$$

или

$$i = 1 + \alpha. \quad (142)$$

Следовательно, с ростом α возрастает и величина i . При бесконечно большом разбавлении (когда $\alpha = 1$) i становится постоянной величиной, равной 2. Изменение величин α и i для бинарного электролита можно представить в виде неравенства $0 \leq \alpha \leq 1$; $1 \leq i \leq 2$. Если электролит распадается на 3 иона, то общее количество ионов в растворе вследствие диссоциации будет равно $3N\alpha$, а суммарное число частиц $N + 2N\alpha$. В этом случае $i = \frac{N(1+2\alpha)}{N}$, т. е. $i = 1 + 2\alpha$.

Для общего случая, когда при диссоциации образуется k ионов,

$$i = 1 + (k - 1)\alpha. \quad (143)$$

Измерив осмотическое давление раствора электролита при заданных температуре и концентрации, из уравнения (141) можно определить изотонический коэффициент i , а затем по уравнению (143) найти степень диссоциации электролита. Это один из методов определения степени диссоциации электролитов в растворе.

Создавая теорию электролитической диссоциации, Аррениус не принимал во внимание электростатического взаимодействия между ионами. Он считал, что всякий ион, независимо от его заряда, обладает примерно такой же кинетической энергией, что и нейтральная частица. Осмотическое давление, по его мнению, определяется суммарной концентрацией молекул и ионов. Однако нельзя пренебрегать межионным взаимодействием, которое в значительной степени проявляется особенно у сильных электролитов.

В 1906 г. ряд ученых выдвинул гипотезу, согласно которой сильные электролиты в растворах диссоциированы нацело. Отсутствие молекул в таких растворах подтверждалось оптическими и спектральными методами. Позднее рентгенографически было также доказано, что кристаллы многих солей имеют ионную решетку, т. е. такие вещества «нацело диссоциированы», уже в твердом состоянии, не говоря уже о растворе.

В 1922 г. Дебай и Гюккель предложили теорию сильных электролитов, одним из основных положений которой является допущение полной диссоциации сильных электролитов ($\alpha = 1$). Однако при практическом определении осмотического давления эта полная диссоциация обнаруживается лишь при низких концентрациях взятого электролита. С возрастанием концентрации электролита осмотическое давление становится ниже, чем это соответствует полной диссоциации вещества. По мере роста концентрации расхождение увеличивается. Объясняется это тем, что в растворах сильных электролитов между ионами начинает проявляться электростатические взаимодействия. При повышении концентрации эти взаимодействия усиливаются, вследствие чего понижаются кинетическая энергия движения ионов и осмотическое давление π .

Таким образом, уменьшение величины π (а следовательно, изотонического коэффициента i и α) в растворах сильных электролитов не связано с изменением соотношения между числом ионов и недиссоциированных молекул, а обусловлено электростатическим взаимодействием между ионами. Поэтому у сильных электролитов говорят о «кажущейся степени диссоциации». В действительности же величина α даже в довольно концентрированных растворах равна 1.

Наряду с истинной или аналитической концентрацией c , выраженной молярностью или моляльностью, различают *эффективную концентрацию*, называемую иначе *активностью*. Активность электролита a для бесконечно разбавленных (идеальных) растворов в пределе равна концентрации его, а для реальных растворов она меньше или больше

концентрации. Отношение активности к концентрации электролита называется *коэффициентом активности* f :

$$f = a/c. \quad (144)$$

Коэффициент активности показывает степень отклонения реального раствора от идеального. Обычно $f < 1$. По мере разбавления значение f приближается к единице, поскольку взаимодействие ионов ослабевает, а активность их растет. Внешне этот факт воспринимается как появление дополнительного количества ионов в растворе (кажущееся увеличение степени диссоциации). Коэффициент активности и активность выражают суммарное влияние взаимного притяжения ионов, их гидратации и других факторов.

Коэффициент f и активность ионов определяют опытным путем (например, по величине осмотического давления, по понижению температуры замерзания, по повышению температуры кипения раствора или же путем измерения э. д. с. соответствующей гальванической цепи).

Во всех уравнениях физической химии, характеризующих равновесие, концентрации веществ заменяют активностями, когда эти уравнения применяют к неидеальным системам.

При изучении растворов смеси электролитов большое значение имеет ионная сила раствора μ , которая является мерой напряженности электрического поля, существующего в растворе, и вычисляется по формуле

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2),$$

где c_1, c_2, \dots, c_n — концентрация отдельных, существующих в растворе ионов; z_1, z_2, \dots, z_n — их степень окисления.

Активность ионов какого-либо электролита зависит не только от его концентрации в растворе, но и от концентрации и зарядов всех других присутствующих в растворе ионов. Опыт показывает, что в достаточно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности большинства ионов, имеющих один и тот же заряд, приблизительно одинаковы и могут быть вычислены по формуле

$$\lg f = -A\sqrt{\mu},$$

где A — постоянная величина для данного типа электролита.

Итак, при применении уравнений (141) и (143) к растворам сильных электролитов учитывается кажущаяся степень диссоциации или коэффициент активности данного электролита при данных условиях.

Явление осмоса и осмотическое давление (особенно растворов электролитов) играют важную роль в жизнедеятельности животных и растений.

51. Давление пара разбавленных растворов

Опытным путем установлено, что давление пара растворителя над раствором нелетучих (или малолетучих) веществ всегда ниже давления пара над чистым растворителем при одной и той же температуре, т. е.

$$p_A^0 > p_A \text{ и } p_A^0 - p_A = \Delta p,$$

где p_A^0 — давление пара над чистым растворителем при данной температуре; p_A — давление пара растворителя над раствором нелетучего вещества при той же температуре; Δp — абсолютное понижение давления пара растворителя над раствором.

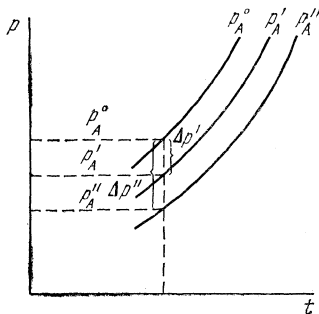


Рис. 51. Кривые давления пара чистого растворителя и растворов

Понижение давления пара растворителя над раствором является, во-первых, результатом уменьшения общей концентрации молекул растворителя в поверхностном слое раствора (здесь находятся не только молекулы растворителя, но и частицы растворенного вещества). Поэтому в единицу времени с единицы поверхности раствора в пар переходит меньшее количество молекул растворителя, чем в случае чистого растворителя. Во-вторых, уменьшению давления пара над раствором способствует процесс сольватации (гидратации), приводящей к образованию более или менее прочных сольватов (гидратов), из которых переход растворителя в пар будет затруднен.

Величина $\frac{\Delta p}{p_A^0} = \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}$ называется *относительным понижением давления пара растворителя над раствором или депрессией раствора*.

Французский химик Рауль экспериментально установил (1882 — 1886) для растворов нелетучих веществ, не подвергающихся электролитической диссоциации, следующий закон:

относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_b}{n_a + n_b}, \quad (145)$$

где n_b — число молей растворенного вещества; n_a — число молей растворителя.

Следовательно, относительное понижение давления пара растворителя над раствором (депрессия раствора) не зависит от температуры, природы растворителя и растворенного вещества, а зависит только от концентрации раствора. Чем больше мольная доля растворенного вещества, тем больше концентрация раствора, Δp и величина депрессии. Это наглядно показано на рис. 51, где кривая p_A^0 характеризует изменение давления пара чистого растворителя с изменением

температуры, p_A — кривая давления пара растворителя над раствором меньшей концентрации; p_A^0 — кривая давления пара растворителя над раствором большей концентрации.

Чаще всего уравнение (145) используют для вычисления давления пара растворителя над раствором определенной концентрации при заданной температуре. В связи с этим уравнение (145) можно преобразовать. Вычтем обе части данного уравнения из единицы:

$$1 - \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = 1 - \frac{n_b}{n_a + n_b}; \quad \frac{p_A}{p_A^0} = \frac{n_a}{n_a + n_b}$$

или

$$p_A = p_A^0 \frac{n_a}{n_a + n_b}. \quad (146)$$

Давление пара растворителя над раствором заданной концентрации при данной температуре равно произведению величины давления пара чистого растворителя на мольную долю растворителя в растворе.

Для сильно разбавленных растворов можно воспользоваться приближенным уравнением закона Рауля:

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{n_b}{n_a}.$$

В данном случае величиной n_b в знаменателе уравнения (145) как малой по сравнению с n_a пренебрегают.

Если же растворенное вещество является электролитом, то необходимо учесть увеличение числа частиц вследствие электролитической диссоциации введением изотонического коэффициента i :

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = \frac{i n_b}{n_a}. \quad (147)$$

Зная p_A^0 , p_A раствора, мольное содержание его компонентов и используя уравнение (147), можно определять i , а затем степень диссоциации электролита в растворе. Формулы закона Рауля (145), (146), (147) можно также применять для определения молекулярных масс растворенных веществ.

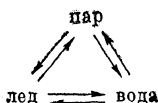
Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, называются *идеальными*. К ним относятся сильно разбавленные растворы. Для умеренно концентрированных и концентрированных растворов наблюдаются отклонения от этого закона.

52. Замерзание и кипение растворов

Вследствие понижения давления пара растворителя над растворами нелетучих (малолетучих) веществ температуры замерзания растворов всегда ниже температур замерзания чистых растворителей, а температуры кипения их выше, чем у чистых растворителей. Рассмотрим частный случай водного раствора какого-либо вещества для простоты — неэлектролита. Для доказательства того, что такой раствор будет за-

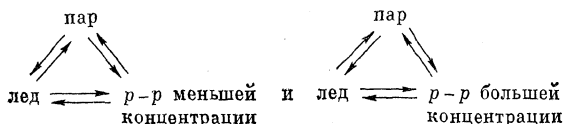
мерзать при температуре более низкой, чем вода, воспользуемся диаграммой состояния воды. Дополним фазовую диаграмму воды (см. § 43) двумя кривыми, характеризующими изменение давления пара воды над раствором меньшей концентрации ($O'C'$) и большей концентрации ($O''C''$) в зависимости от температуры (рис. 52).

Эти кривые располагаются ниже линии OC — кривой зависимости давления пара чистой воды от температуры — p_A^A . Точка O на диаграмме состояния воды отвечает равновесию трех фаз:



Температура, соответствующая этому равновесию, является температурой замораживания чистого растворителя, т. е. воды.

У растворов подобное равновесие трех фаз характеризуется точками O' и O'' :



Спроектировав эти точки на ось температур, можно определить температуры замораживания водных растворов. Из рис. 52 видно, что с понижением давления пара растворителя над раствором температура замораживания растворов (T'_3 и T''_3) снижается относительно температуры замораживания чистого растворителя

($T_{з.р-ля}$) и тем значительнее, чем больше концентрации раствора. Это справедливо также для любых других случаев, когда растворителем не является вода.

Итак, в общем случае $T_{з.р-ля} > T_{з.р-ра}$. Разность $T_{з.р-ля} - T_{з.р-ра} = \Delta T_3$ называется абсолютным понижением температуры замораживания раствора.

На основании опытных данных установлено, что у разбавленных растворов, если в них не наблюдается электролитической диссоциации, абсолютное понижение температуры замораживания раствора прямо пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_3 = E_3 c, \quad (148)$$

где E_3 — коэффициент пропорциональности; c — моляльная концентрация раствора.

Если принять $c = 1$ моль на 1000 г растворителя, то $\Delta T_3 = E_3$. Следовательно, коэффициент E_3 представляет собой такое понижение

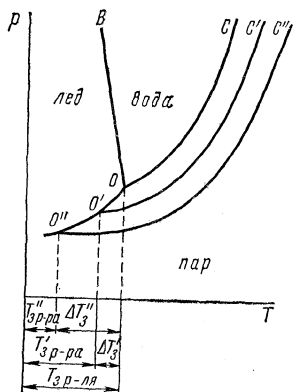


Рис. 52. Понижение температуры замораживания водных растворов

температуры замерзания, когда в 1000 г растворителя содержится 1 моль растворенного вещества. Его называют *молекулярным понижением температуры замерзания растворителя* или *криоскопической постоянной* (от греческого *криос* — холод).

Величина E_3 не зависит от природы растворенного вещества и характерна для данного растворителя. Значения криоскопических постоянных для некоторых растворителей приведены в табл. 5.

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

Растворитель	$E_3, ^\circ\text{C}$	Растворитель	$E_3, ^\circ\text{C}$
Вода	1,86	Уксусная кисло-	3,86
Нитробензол	6,9	та	
Бензол	5,12	Нафталин	6,9
		Фенол	7,27
		Каффора	39,7

Если в 1000 г воды растворить 1 моль сахара, 1 моль спирта или 1 моль какого-либо другого вещества — неэлектролита, то такие одномоляльные растворы замерзают при $-1,86^\circ$, т. е. понижение температуры замерзания этих растворов будет одинаковым, а именно: $\Delta T_3 = 0^\circ - (-1,86) = 1,86^\circ = E_3$.

Криоскопические постоянные растворителей можно определять как опытным путем, так и рассчитывать теоретически, используя термодинамическую формулу

$$E_3 = \frac{RT_3^2}{1000 l_{\text{пл}}}, \quad (149)$$

где R — молярная газовая постоянная; T_3 — абсолютная температура замерзания растворителя; $l_{\text{пл}}$ — удельная теплота плавления растворителя.

В уравнении (149) не содержится ни одной величины, зависящей от природы растворенного вещества, а имеются только константы, характерные для данного растворителя.

Заменим в уравнении (148) $c = q/M$, где q — масса растворенного вещества в граммах в 1000 г растворителя; M — его молекулярная масса. Тогда

$$M = E_3 \frac{q}{\Delta T_3}.$$

Следовательно, измерив температуру замерзания раствора известной концентрации, можно определить молекулярную массу растворенного вещества или же концентрацию раствора. Этот метод определения широко применяется в физической химии и получил название *криоскопического* или *метода криоскопии*.

Обычно при проведении криоскопических определений берут не 1000 г растворителя, а меньшее его количество— G г. Точно определяют температуру замерзания растворителя. Затем вносят в него определенное количество вещества (m), растворяют его и измеряют температуру замерзания полученного раствора. По разности $T_{з.р-ля}$ — $T_{з.р-ра}$ находят ΔT_z . Вычисляют M по формуле

$$M = \frac{E_z m 1000}{G \Delta T_z}, \quad (150)$$

здесь $\frac{m 1000}{G} = q$, т. е. представляет содержание вещества (г) в 1000 г растворителя.

Если растворенное вещество электролит, то во все вышеприведенные формулы необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\Delta T_z = i E_z c;$$

$$M = \frac{E_z i m 1000}{G \Delta T_z}. \quad (151)$$

Криоскопически можно находить степень диссоциации слабых электролитов, определив i , а по уравнению (143) — α . У сильных электролитов этим методом определяется коэффициент активности.

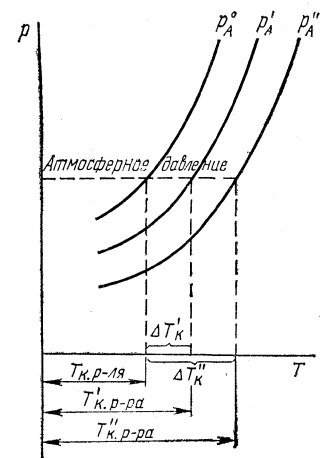


Рис. 53. Повышение температуры кипения растворов

Температура замерзания может служить показателем чистоты вещества. Так, например, табличное значение T_z для чистого бензола $5,5^\circ \text{C}$. Если опытным путем находят меньшую температуру замерзания данного образца бензола, то это указывает на содержание в нем каких-то растворенных примесей посторонних веществ.

Повышение температуры кипения растворов по сравнению с температурой кипения растворителя хорошо поясняется рис. 53. Здесь приняты те же обозначения, что и на рис. 52. Как видно из графика,

$$T_{к.р-ра} > T_{к.р-ля}; \quad T_{к.р-ра} - T_{к.р-ля} = \Delta T_K,$$

где ΔT_K — абсолютное повышение температуры кипения раствора. Оно, так же как и ΔT_z , зависит от концентрации раствора

$$\Delta T_K = E_K c, \quad (152)$$

где E_K — молекулярное повышение температуры кипения растворителя, или эбулиоскопическая постоянная.

Эбулиоскопическая постоянная зависит только от природы взятых растворителей и может быть рассчитана по формуле

$$E_K = \frac{RT_K^2}{1000 l_{исп}}, \quad (153)$$

где T_k — абсолютная температура кипения растворителя; $l_{исп}$ — скрытая теплота парообразования растворителя.

Аналогично, рассуждая, как и при криоскопических определениях, можно написать

$$\Delta T_k = \frac{E_k q}{M}, \quad M = \frac{E_k q}{\Delta T_k}.$$

Метод определения молекулярной массы растворенного вещества (или концентрации раствора) по повышению температуры кипения раствора называется *эбулиоскопическим* или *эбулиоскопией*:

$$M = \frac{E_k m 1000}{G \Delta T_k}. \quad (154)$$

Методика работы при эбулиоскопических определениях та же, что и в случае криоскопии. В прибор помещают определенное количество растворителя (G г) и, нагревая его, точно определяют $T_{к.р-ля}$. Вносят навеску определяемого вещества (m) и находят T_k полученного раствора. Эта температура будет выше, чем $T_{к.р-ля}$. По разности $T_{к.р-ля} - T_k$ вычисляют ΔT_k и производят расчет M по формуле (154).

В данном случае необходимо, чтобы аппаратура была герметичной. При криоскопических определениях потери растворителя от испарения незначительны, так как работа проводится при низких температурах.

Для электролитов в формулы (152), (154) вводят изотонический коэффициент. Значения E_k некоторых растворителей приведены в табл. 6.

Таблица 6

Эбулиоскопические постоянные
некоторых растворителей

Растворитель	$E_k, ^\circ\text{C}$	Растворитель	$E_k, ^\circ\text{C}$
Вода	0,52	Бензол	2,64
Этиловый спирт	1,04	Хлороформ	3,80
Диэтиловый эфир	1,83	Четыреххлористый углерод	4,88

Итак, по повышению температуры кипения или понижению температуры замерзания растворов опытным путем можно рассчитывать молекулярные массы растворенных веществ, моляльные концентрации растворов, степень диссоциации слабых электролитов, а также коэффициенты активности сильных электролитов.

Способность растворенных веществ понижать температуру замерзания воды используется на практике для приготовления так называемых *антифризов*. *Антифризы* — это водные растворы некоторых неорганических или органических веществ, незамерзающие при низ-

ких температурах. В качестве антифризов хорошо использовать растворы хлорида кальция (они достаточно дешевы и не замерзают даже при сильных морозах) (см. табл. 2). Однако эти растворы вызывают коррозию соприкасающихся металлических частей, вследствие чего предпочитают пользоваться водными растворами органических веществ (например, советский антифриз В-2 является 55%-ным водным раствором этиленгликоля, незамерзающим до -40°C).

Этиленгликолевый антифриз применяется для охлаждения цилиндров автомобильных, тракторных и авиационных двигателей в морозную погоду, когда вода не может быть использована. В настоящее время этиленгликолевый антифриз нашел применение в эксплуатации заводских холодильных линий вместо ранее применявшихся для этих целей растворов хлорида кальция. При низких температурах растворы этиленгликоля не оказывают коорродирующего действия на трубопроводы.

53. Системы с неограниченной растворимостью (идеальные)

При растворении жидкостей в жидкостях возможны три случая: 1) практическая нерастворимость (например, ртуть + вода); 2) ограниченная растворимость (анилин + вода); 3) неограниченная растворимость (абсолютная смешиваемость) двух жидкостей (этиловый спирт + вода; бензол + толуол, глицерин + вода и др.). В производственных условиях довольно часто приходится иметь дело со смесями двух неограниченно растворимых жидкостей. Знание закономерностей испарения таких систем позволяет осуществлять разделение их на составные части.

Рассмотрим смесь двух жидкостей, подобных по своей химической природе (например, бензол + толуол). При взаимном растворении таких жидкостей силы притяжения между молекулами различных жидкостей примерно одинаковы с силами притяжения между молекулами одной и той же жидкости. Испарение каждой из жидкостей происходит независимо от присутствия другой. Парциальное давление пара данной жидкости будет пропорционально мольной доле ее в смеси, так как к раствору при любой концентрации применим закон Рауля. Такие жидкие смеси называются *идеальными* или *совершенными*. Образование идеальных жидких смесей не сопровождается выделением или поглощением теплоты и изменением объема.

Обозначим p_T^0 и p_B^0 давление пара чистых жидкостей толуола и бензола при данной температуре; p_T и p_B — парциальные давления толуола и бензола над смесью, состоящей из n_T молей толуола и n_B молей бензола при той же температуре.

Применив закон Рауля (146) к каждой из жидкостей смеси, получим

$$p_T = \frac{n_T}{n_T + n_B} p_T^0 = N_T p_T^0;$$

$$p_B = \frac{n_B}{n_T + n_B} p_B^0 = N_B p_B^0,$$

где N_T — мольная доля толуола; N_6 — мольная доля бензола в смеси.

Общее давление пара над смесью равно сумме парциальных давлений:

$$p = p_T + p_6 = \frac{n_T p_T^0 + n_6 p_6^0}{n_T + n_6}, \text{ или } p = N_T p_T^0 + N_6 p_6^0. \quad (155)$$

В общем случае для идеальной смеси двух жидкостей

$$p = N_1 p_1^0 + N_2 p_2^0. \quad (156)$$

Изменение парциальных давлений пара жидкостей и общего давления пара над идеальными смесями в зависимости от состава выражается прямыми линиями.

На диаграмме давление пара — состав (рис. 54) по оси ординат откладываются величины парциальных и общего давлений, а по оси абсцисс — состав жидких смесей в мольных процентах ($t = \text{const}$).

Наибольшее давление наблюдается над чистыми жидкостями. По мере добавления к жидкости А жидкости В доля молекул А в смеси уменьшается и вместе с этим уменьшается парциальное давление жидкости А в парах над смесью (p_A). Одновременно с этим мольная доля компонента В возрастает, что приводит к росту парциального давления жидкости В (p_B). Линия общего давления находится суммированием ординат парциальных давлений обеих жидкостей для смесей различного состава. На рис. 54 видно, что общее давление над смесью двух неограниченно смешивающихся жидкостей в идеальном случае изменяется линейно в пределах от величины давления пара над одной чистой жидкостью (p_A^0) до значения давления пара для другой чистой жидкостью (p_B^0) при одной и той же температуре.

Таким образом, зная мольный состав жидкой смеси, нетрудно рассчитать общее давление пара смеси для данной температуры с помощью уравнения (156) или же определить его графически, используя диаграмму давление пара — состав.

Общее давление пара влияет на температуры кипения жидких смесей. Известно, что жидкость или смесь жидкостей закипает при такой температуре, при которой давление пара достигает величины внешнего атмосферного давления. Поэтому жидкие смеси, обладающие уже при комнатной температуре высоким общим давлением пара, будут закипать при сравнительно низких температурах. Наоборот, смеси с малым общим давлением пара будут обладать более высокими температурами кипения. Все это имеет большое значение в процессе перегонки жидких смесей.

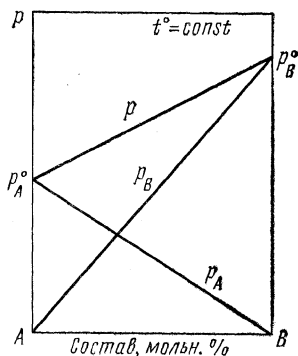


Рис. 54. Диаграмма давление пара — состав для смеси двух идеальных неограниченно смешивающихся жидкостей А и В

54. Перегонка жидких смесей. Ректификация

Перегонка — общепринятый способ разделения смеси жидкостей на составные части. Нередко перегонку применяют для выделения какого-нибудь компонента из сложной смеси.

Перегонка основывается на том, что состав пара над жидкой смесью при температуре ее кипения, как правило, неодинаков с составом взятой смеси.

Рассмотрим простейший случай перегонки двухкомпонентной идеальной жидкой смеси ($A + B$). Воспользуемся для этого диаграммой

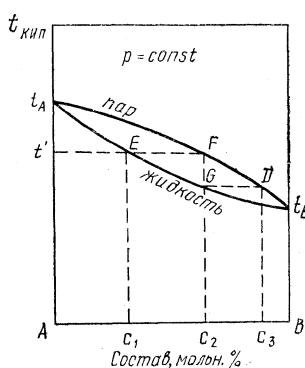


Рис. 55. Диаграмма температуры кипения — состав для смесей идеальных жидкостей A и B

$t_{\text{кип}}$ — состав (рис. 55). Поскольку жидкость находится при непрерывном кипении, давление пара поддерживается постоянным (равным в основном атмосферному давлению). Температура кипения смесей различного состава будет неодинаковой и зависит от величины общего давления пара над данной смесью.

На диаграмме имеются две кривые. Нижняя кривая выражает зависимость температуры кипения от состава жидкой смеси. Точки t_A и t_B соответствуют температурам кипения чистых компонентов (A и B). Верхняя кривая характеризует изменение состава пара. Область между кривыми отвечает гетерогенным равновесиям различного состава жидких смесей и их паров. Рассмотрим состав, отвечающий точке E.

Температура кипения его t' . Состав пара, имеющего ту же температуру t' , иной и характеризуется точкой F. Спроектировав точки E и F на ось состава, можно убедиться в том, что в парах находится легколетучего (т. е. с более низкой температурой кипения) компонента B больше (точка C_2), чем в жидкой смеси (точка C_1). Соответственно высококипящего компонента A больше в жидкой фазе.

Соотношения между составами равновесных жидкости и пара и влияние добавления того или другого из компонентов на общее давление пара устанавливает первый закон Д. П. Коновалова (1881): *над двойной жидкой системой пар относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к системе повышает общее давление пара, т. е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении.*

При повышении содержания данного вещества в жидкой смеси увеличивается его содержание в парах.

Если полученный пар (состав точки F) сконденсировать в жидкость и снова нагреть до кипения (точка G), то образуется пар, еще более богатый B (точка C_3). Сконденсировав этот пар и снова доведя до кипения жидкую смесь нового состава, получим пар с еще большим содержанием B и т. д. В результате многократного повторения таких операций можно значительно обогатить пар легкокипящей жидко-

стью. В остатке будет накапливаться высококипящая (малолетучая) жидкость.

Процессы, аналогичные описанным, осуществляются при перегонке. Известно несколько видов перегонки: простая, дробная (фракционная), перегонка с применением дефлегматора, ректификация, перегонка с водяным паром, перегонка под вакуумом.

Рассмотрим некоторые разновидности перегонки применительно к идеальным смесям двух жидкостей.

Простая перегонка производится путем нагревания смеси до кипения. При этом низкокипящая жидкость в большей степени переходит в пар, чем более высококипящая жидкость. Конденсацией паров получают дистиллят, обогащенный низкокипящей жидкостью. В перегонном кубе остаток будет содержать больше высококипящего компонента, чем исходная смесь. По мере отгона низкокипящего вещества температура кипения остатка постепенно повышается. Чистый дистиллят отбирают в отдельные сборники в виде нескольких фракций различного состава, отличающихся друг от друга температурой кипения, и проводят затем повторную перегонку этих фракций. Такая перегонка называется *фракционной* или *дробной*. Ее применяют, например, для выделения из нефти и каменноугольной смолы чистых компонентов. Однако полностью разделить смесь на чистые компоненты простой перегонкой не удастся.

Для увеличения степени разделения компонентов простую перегонку сочетают с дефлегмацией. В лабораторных условиях для этих целей на перегонную колбу надевают специальную стеклянную насадку — *дефлегматор*, соединенную с холодильником. Известно много различных конструкций дефлегматоров. Часто используют елочный (рис. 56, а) и дефлегматор А. Е. Арбузова (рис. 56, б). Дефлегматор Арбузова состоит из ряда парных расширений, соединенных между собой и имеющих стоки для сконденсированной жидкости (*флегмы*).

Внутри верхнего расширения каждой пары имеется полый стеклянный шарик, разбивающий струю пара и препятствующий уносу мелких капелек жидкости. В верхний конец дефлегматора вставляют термометр, которым определяют температуру поступающего в холодильник пара. Пар, выделяющийся из кипящей в колбе жидкой смеси, проходит дефлегматор, где происходит частичная конденсация его с образованием флегмы, снова стекающей в колбу. В расширениях дефлегматора вначале происходит конденсация пара жидкости с бо-

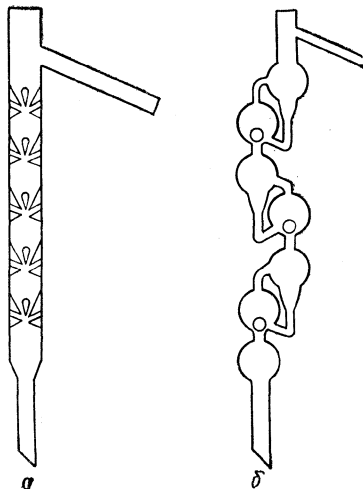


Рис. 56. Дефлегматоры:
а — елочный; б — А. Е. Арбузова

лее высокой температурой кипения. Пар же, переходя вверх из расширения в расширение, все более обогащается низкокипящей жидкостью. В результате достигается лучшее разделение жидкостей, чем при простой перегонке.

Процесс частичной конденсации пара на стенках дефлегматора с образованием стекающей флегмы называется *дефлегмацией*. Чем ближе температуры кипения двух жидкостей в смеси, тем выше следует брать дефлегматор (с большим числом расширений или «елочек»).

Наиболее эффективным способом разделения двойных и более сложных жидких смесей является *ректификация*. Она основывается на непрерывном и многократном чередовании испарения жидкости с конденсацией пара в одном и том же аппарате — ректификационной колонне. Здесь осуществляется принцип противотока, а именно: жидкая смесь стекает по колонне сверху вниз, а нагретые пары идут навстречу этому потоку жидкости снизу вверх. Такое последовательное и многократное взаимодействие потоков пара и жидкой смеси сопровождается непрерывным и существенным изменением их состава до получения продуктов заданной чистоты. Следовательно, перегонка с дефлегматором и ректификация — это та же фракционная перегонка, но только проводимая как непрерывный процесс.

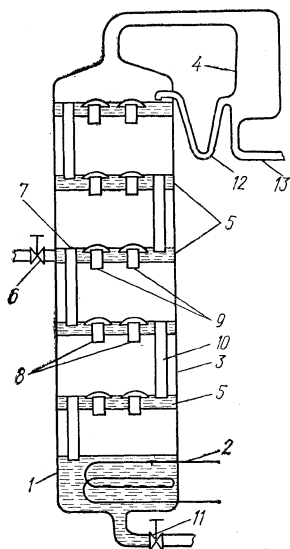


Рис. 57. Схема ректификационной колонны

Наиболее распространенным типом являются тарельчатые ректификационные колонны. На рис. 57 представлена схема ректификационной установки, состоящей из следующих составных частей: котла 1, снабженного нагревательным элементом 2, ректификационной колонны 3 и конденсатора 4. По высоте колонны размещены горизонтально установленные ректификационные тарелки 5 (или насадка), обеспечивающие тесное соприкосновение жидкой и парообразной фаз и развитую поверхность взаимодействия.

Число тарелок для каждого случая рассчитывается на основе термодинамического метода и зависит от состава смеси, заданной степени разделения, флегмового числа (отношения количества стекающей по колонне жидкости к количеству поднимающегося пара) и от величины относительной летучести жидкостей (приблизительно выражается отношением давлений насыщенных паров чистых компонентов p_1^0/p_2^0 при данной температуре). Чем больше p_1^0/p_2^0 , тем больше различаются равновесные составы жидкости и пара и тем легче происходит разделение смеси. Если это отношение равно 1, то состав обеих фаз будет одинаков и разделение ректификационным методом становится невозможным.

Жидкая смесь, предварительно подогретая, подается через кран 6 на одну из средних тарелок и стекает через трубку 7 на тарелку, расположенную ниже. На этой тарелке жидкая смесь соприкасается с паром, который прорывается через нее, поднимаясь вверх и проходя трубки 8, 9. Трубки 8, 9 и другие покрыты колпачками. Это обеспечивает хороший контакт пара с жидкостью. В результате часть менее летучего компонента (жидкость с более высокой температурой кипения) из пара конденсируется и стекает вниз по вертикальным трубкам 7, 10, а пар обогащается более летучим, т. е. более низкокипящим компонентом. Этот процесс повторяется на каждой тарелке. В конечном итоге при условии достаточного количества пройденных паром тарелок и правильного режима работы колонны из верхней части выходят пары чистого легколетучего компонента. В котел стекает чистая менее летучая жидкость. Ее можно периодически выпускать через кран 11.

Пары легкокипящей жидкости поступают в конденсатор 4. Часть полученного конденсата подается через сифон 12 обратно на верхнюю тарелку колонны, что обеспечивает получение продукта требуемой чистоты. Остальная часть конденсата через трубку 13 стекает в сборник.

Ректификация широко применяется для разделения различных смесей в нефтяной, коксохимической, спиртовой, химической промышленности, а также при разделении сжиженных газов (воздуха, коксового газа и др.).

55. Системы с отклонениями от закона Рауля. Азеотропные смеси

С идеальными смесями жидкостей на практике приходится встречаться сравнительно редко. Помимо приведенного ранее примера бензол — толуол идеальными являются также смеси веществ, близких по своим физико-химическим свойствам: гексан-гептан, дибромэтилен-дибромпропилен и др.

В подавляющем большинстве случаев реальные смеси жидкостей обнаруживают большие или меньшие отклонения от закона Рауля. Отклонения эти бывают положительными и отрицательными.

Положительные отклонения обнаруживают смеси ($A + B$), у которых силы притяжения между однотипными молекулами $A - A$ и $B - B$ проявляются сильнее, чем между различными молекулами $A - B$ и которые образуются из чистых компонентов с поглощением теплоты. В результате этого затрата теплоты на превращение жидкостей смеси в пар уменьшается, облегчается процесс испарения, и давление пара каждого компонента над раствором при прочих равных условиях становится большим, чем у идеальной смеси. Положительные отклонения проявляются у жидкостей с большими различиями в дипольных моментах и склонных к ассоциации. При положительных отклонениях кривые парциальных давлений жидкостей, а также общего давления располагаются выше прямых линий, соответствующих идеальному случаю. При достаточно сильных отклонениях от закона

Рауля на кривой общего давления при определенном составе появляется максимум. Такой случай изображен на рис. 58 (изменение давления пара в зависимости от состава для идеального случая изображено пунктирными линиями).

На диаграмме температура кипения — состав максимуму на кривой общего давления отвечает минимум температуры кипения при том же самом составе (рис. 59).

В соответствии с первым законом Д. П. Коновалова верхняя кривая (рис. 59) характеризует изменение состава пара, а нижняя — изменение температур кипения смесей различного состава. В точке ми-

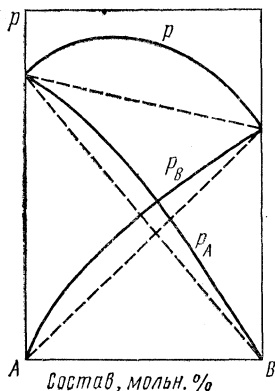


Рис. 58. Диаграмма давление пара — состав для неидеальных смесей жидкостей А и В (положительные отклонения от закона Рауля)

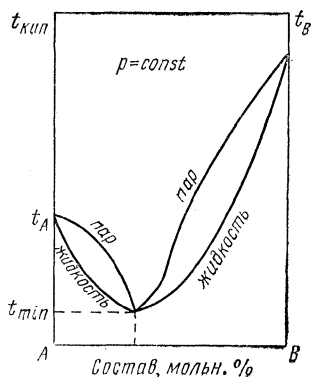


Рис. 59. Диаграмма температура кипения — состав для неидеальных смесей жидкостей А и В (положительные отклонения от закона Рауля)

нимума обе кривые сливаются, т. е. жидкость и пар в данном случае имеют одинаковый состав, который не изменяется при перегонке, в результате чего смесь отгоняется как чистая жидкость при постоянной температуре (t_{\min}). Разделить подобные смеси перегонкой невозможно. Такие смеси получили название *постоянно кипящих* (*нераздельнокипящих*) или *азеотропных* смесей.

В табл. 7 приведен ряд азеотропных смесей с минимумом температуры кипения (при нормальном давлении) и указано процентное содержание первого компонента в смеси.

При отрицательных отклонениях кривые парциального давления компонентов и кривая общего давления располагаются ниже прямых линий, отвечающих идеальным смесям. При этом на кривой общего давления при определенном составе появляется минимум, а на кривой температур кипения для этого же состава — максимум. *Отрицательные отклонения* обнаруживают реальные смеси жидкостей, у которых силы притяжения между разнородными молекулами А — В больше, чем силы притяжения между однородными молекулами А — А и В — В. Такие жидкости имеют склонность к взаимодей-

Таблица 7

Азеотропные смеси с минимумом температуры кипения

Смеси	Температура кипения, °C			Содержание первого вещества в азеотропной смеси, %
	первого вещества	второго вещества	азеотропной смеси	
Вода+этиловый спирт	100,0	78,3	78,13	4,43
Метиловый спирт+ацетон	65,0	56,5	55,95	13,50
Вода+изопропиловый спирт	100,0	82,0	80,4	12,10
Хлороформ+этиловый спирт	61,2	78,3	59,0	93,00
Пиридин+вода	115,0	100,0	92,0	59,00
Ацетон+сероуглерод	56,5	46,3	39,25	34,00

вию, и образование смесей из них обычно сопровождается выделением теплоты и уменьшением объема системы. Поэтому теплота испарения компонентов из таких растворов оказывается большей, чем у чистых компонентов, а давление насыщенного пара меньше, чем над идеальными смесями.

На рис. 60 и 61 приведены диаграммы состояния смеси жидкостей А + В в координатах p — состав и $t_{\text{кип}}$ — состав. Смесью, отвечающей максимальной температуре (t_{max}), является азеотропная и перегоняется при этой температуре без остатка как чистое вещество.

В табл. 8 указаны некоторые азеотропные смеси с максимумом температуры кипения.

Таблица 8

Азеотропные смеси с максимумом температуры кипения

Смесь	Температура кипения, °C			Содержание первого вещества в азеотропной смеси, %
	первого вещества	второго вещества	азеотропного состава	
Хлороформ+ацетон	61,2	56,5	64,5	79,50
Вода+хлористый водород	100,0	—84,0	108,5	79,76
Вода+азотная кислота	100,0	86,0	120,5	32,00
Диметиловый эфир+хлористый водород	—24,0	—84,0	—2	40,00

Несмотря на то что азеотропные смеси обладают постоянным составом и температурой кипения, они не представляют собой определенных химических соединений, как это считали раньше. Состав таких смесей изменяется с изменением давления. Например, азеотропная смесь хлористого водорода и воды при перегонке под нормальным давлением содержит 20,2% HCl, а при увеличении давления в 2 раза — 19% HCl. Благодаря классическим исследованиям русского химика

Д. П. Коновалова (1881 — 1884), на основе открытого им второго закона, окончательно была установлена природа азеотропных смесей. Второй закон Коновалова формулируется так:

экстремуму, т. е. максимуму или минимуму давлений пара (минимуму или максимуму температуры кипения) двойной жидкой системы, соответствуют жидкость и пар с одинаковым качественным и количественным составом.

Первый и второй законы Коновалова составляют научную основу процессов перегонки и ректификации жидких смесей.

Таким образом, постоянство температуры кипения азеотропной смеси не связано с образованием химических соединений, а объясняется тем, что при кипении компоненты смеси переходят в пар в таком

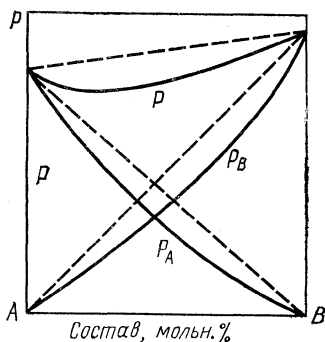


Рис. 60. Диаграмма давление пара — состав для неидеальных смесей жидкостей А и В (отрицательные отклонения от закона Рауля)

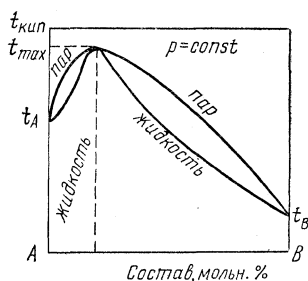


Рис. 61. Диаграмма температура кипения — состав для неидеальных смесей жидкостей А и В (отрицательные отклонения от закона Рауля)

же соотношении, в каком они находятся в жидкости. Поэтому при перегонке азеотропной смеси состав и температура кипения не изменяются до тех пор, пока она не отгонится полностью. Для всех же других (не азеотропных) смесей такого соответствия в составе жидкой и парообразной фаз не наблюдается, в результате чего в процессе перегонки непрерывно изменяются состав и температура кипения остатка жидкой смеси.

На основе рассмотренных свойств и особенностей идеальных и реальных жидких смесей можно сформулировать общие закономерности процесса перегонки жидких бинарных систем.

1. Вначале всегда перегоняется вещество или смесь, обладающие наибольшим давлением пара и соответственно кипящие при наиболее низкой температуре.

2. В остатке при перегонке накапливается вещество или смесь, имеющие наименьшее давление паров, а следовательно, обладающие наиболее высокой температурой кипения.

3. Если кривая общего давления пара имеет максимум или минимум, то полное разделение смеси на составляющие ее компоненты

путем перегонки невозможно, так как при достижении некоторого состава и температуры кипения будет отгоняться азеотропная смесь веществ.

4. У азеотропной смеси состав паров одинаков с составом кипящей жидкости, поэтому она перегоняется до конца при постоянной температуре подобно чистому веществу.

5. При наличии на кривой давления пара максимума или минимума можно выделить в чистом виде перегонкой только тот из компонентов, который находится в данной жидкой смеси в избытке по сравнению с составом азеотропной смеси.

6. Если кривая общего давления пара имеет максимум (на диаграмме $t_{\text{кип}}$ — состав ему соответствует минимум температуры кипения), то сначала преимущественно будет отгоняться азеотропная смесь, а в остатке накопится то вещество, которое имелось в данной смеси в избытке по сравнению с азеотропным составом.

7. Если кривая общего давления пара имеет минимум (т. е. имеет некоторый состав, обладающий максимальной температурой кипения), то вначале главным образом будет перегоняться вещество, имеющееся в избытке во взятой смеси по сравнению с азеотропным составом. Температура при этом будет постепенно повышаться, а состав жидкой фазы — приближаться к азеотропному составу. Как только будут достигнуты температура кипения и состав азеотропной смеси, при неизменной температуре начнет перегоняться азеотропная смесь.

8. Разделение азеотропных смесей на составляющие их компоненты можно осуществить перегонкой после введения третьего компонента. Например, азеотропную смесь этиловый спирт—вода можно разделить перегонкой после прибавления к ней бензола. Чаще всего один из компонентов азеотропных смесей связывают химически. Так, например, из азеотропных составов ацетон + сероуглерод, ацетон + + хлороформ можно выделить ацетон, используя его способность образовывать кристаллическое соединение с гидросульфитом натрия.

Абсолютный (100%) этиловый спирт получают из спирта-ректификата, представляющего собой азеотропную смесь с содержанием 4,43% воды (см. табл. 7), химическим связыванием воды подходящим водоотнимающим средством (CaO , CuSO_4 и др.).

56. Смеси жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью

Ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей (А и В) наблюдается в том случае, когда силы сцепления между разнородными молекулами (А — В) значительно меньше сил сцепления между однородными молекулами (А — А и В — В), т. е. когда положительные отклонения парциальных давлений пара раствора от закона Рауля велики и превосходят некоторую предельную величину. При этом возникает трехфазная система, состоящая из двух насыщенных растворов (А в В и В в А) и насыщенного пара над ними. Состав обеих жидких фаз неодинаков, поэтому между ними имеется видимая граница раздела. Примерами жидкостей, для которых характерна ог-

раниченная взаимная растворимость, могут служить анилин — вода, анилин — гексан, фенол — вода, изобутиловый спирт—вода и др.

С изменением температуры взаимная растворимость жидкостей изменяется. Часто с повышением температуры она возрастает и при некоторой температуре, называемой *критической температурой растворения*, обе жидкие фазы становятся одинаковыми по составу, граница между ними исчезает и наблюдается полная смешиваемость двух жидкостей (верхняя критическая температура растворения — $T_{в.к.т.}$). Такой случай можно наблюдать в системе вода—анилин (рис. 62). Ниже 440 К образуется двухслойная гетерогенная жидкая

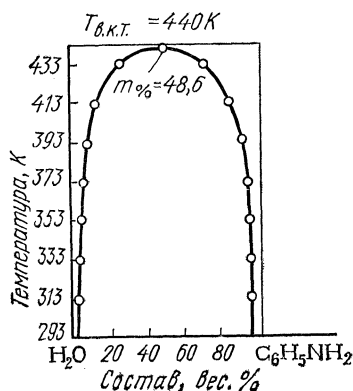


Рис. 62. Диаграмма состояния вода — анилин

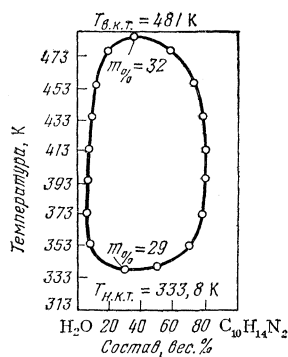


Рис. 63. Диаграмма состояния вода — никотин

система, а при 440 К ($T_{в.к.т.}$) и выше состав обоих жидких слоев становится одинаковым (48,6 вес. % анилина и 51,4% воды). Гетерогенная жидкая система переходит в гомогенную.

Известны смеси жидкостей с нижней, а также с верхней и нижней критическими температурами. Примером системы с наличием верхней и нижней критических температур растворения ($T_{в.к.т.}$ и $T_{н.к.т.}$) является система вода — никотин (рис. 63). Ниже нижней и выше верхней критических температур растворения наблюдается неограниченная растворимость никотина в воде. Область расслоения жидких смесей на две фазы ограничена не только по температуре, но и по концентрации компонентов (область, ограниченная кривой расслоения). В некоторых случаях критические температуры растворения оказываются либо выше температуры кипения жидкостей, либо ниже температуры их замерзания, и тогда они наблюдаться не могут. Итак, при ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей могут наблюдаться следующие четыре случая:

- 1) смеси, у которых обнаруживается только верхняя критическая температура растворения;
- 2) смеси, у которых обнаруживается только нижняя критическая температура растворения (например, вода—2, 4, 6-триэтилпиридин);

3) смеси, у которых опытным путем обнаруживается верхняя и нижняя критические температуры растворения;

4) смеси, у которых не обнаруживаются ни верхняя, ни нижняя критические температуры растворения (например, диэтиловый эфир — вода).

На взаимную растворимость жидкостей при постоянной температуре влияют посторонние примеси веществ. Так, если к гомогенной системе фенол—вода, находящейся при критической температуре $T_{в.к.т} = 339 \text{ К}$, добавить соль KCl , которая хорошо растворяется в воде и практически нерастворима в феноле, то соль как бы вытесняет из водного слоя фенол и растворимость его в воде уменьшается. В результате этого гомогенная смесь при постоянных давлении и температуре распадается на два жидких слоя: нижний — насыщенный раствор воды в феноле и верхний — насыщенный раствор фенола в воде. Чтобы достичь прежней неограниченной взаимной растворимости воды и фенола в присутствии KCl , нужно повысить температуру при постоянном давлении.

Существование критических температур растворения впервые было доказано В. Ф. Алексеевым (1876). Основываясь на различии критических температур растворения, производят некоторые аналитические определения. Например, таким путем можно отличить маргарин от коровьего масла, поскольку их критические температуры растворения сильно отличаются друг от друга.

Ограниченная взаимная растворимость как нежелательное явление иногда наблюдается при сплавлении некоторых металлов. Расслоение жидкой фазы на два слоя называется *ликвацией*. Ликвация в металлических системах не дает возможность получить однородный сплав. Наоборот, расслоение в системе шлак—металл играет положительную роль, так как способствует извлечению нежелательных примесей из жидкого металла в шлак и их удаление со шлаком.

57. Системы из двух несмешивающихся жидкостей. Перегонка с водяным паром

Рассмотрим закономерности процесса испарения смесей, состоящих из двух взаимно нерастворимых и химически друг с другом не взаимодействующих жидкостей. В этом случае испарение каждой из жидкостей протекает независимо от присутствия другой, а парциальные давления паров их (p_A и p_B) будут равны давлениям насыщенных паров каждой отдельно взятой жидкости при данной температуре p_A^0 и p_B^0 , т. е. $p_A = p_A^0$; $p_B = p_B^0$. Общее давление пара над такой смесью равно

$$p = p_A + p_B = p_A^0 + p_B^0. \quad (157)$$

Поскольку величины давлений насыщенных паров жидкостей не зависят от количества взятых жидких фаз, то, следовательно, как парциальное, так и общее давление пара над системой из двух несмешивающихся жидкостей не будет зависеть от соотношения компонентов в смеси.

Характерная особенность двухслойных систем из двух взаимно нерастворимых жидкостей заключается в том, что они всегда обладают более низкими температурами кипения, чем каждая жидкость смеси в отдельности. Это связано с тем, что $p_A^0 + p_B^0 > p_A^0$ и $p_A^0 + p_B^0 > p_B^0$, вследствие чего кипение (равенство давления пара жидкости атмосферному давлению) для смеси будет достигнуто при более низких температурах, чем у каждой отдельно взятой жидкости.

Постоянная более низкая температура кипения смеси будет наблюдаться до тех пор, пока не исчезнет один из слоев. После этого она резко поднимется до температуры кипения оставшегося компонента. В качестве конкретного примера рассмотрим систему из двух практически нерастворимых друг в друге жидкостей: бензол + вода. Под нормальным атмосферным давлением бензол кипит при $80,1^\circ \text{C}$; вода — при 100°C . Смесь же этих двух жидкостей любого произвольного состава закипает при $69,2^\circ \text{C}$, т. е. обладает более низкой температурой кипения. При $69,2^\circ \text{C}$ $p_{\text{H}_2\text{O}} = 29992,2 \text{ Н/м}^2$; $p_{\text{C}_6\text{H}_6}^0 = 71332,8 \text{ Н/м}^2$. Общее давление паров равно $101\,325 \text{ Н/м}^2$, т. е. нормальному атмосферному давлению, вследствие чего смесь закипает.

Понижение температуры кипения жидкостей при возникновении двухслойных систем используется *при перегонке с водяным паром*. С этой целью в перегоняемую жидкость вводят струю горячего водяного пара. Жидкость при этом начинает перегоняться при более низкой температуре. Пары жидкости совместно с водяными парами поступают в холодильник, конденсируются и стекают в приемник, где обе жидкости расслаиваются и затем отделяются друг от друга.

Количество перегоняемых жидкости и воды можно приблизительно подсчитать, применив к их парам уравнение состояния идеального газа. На основании уравнения (7) можно написать, что

$$p_A = \frac{m_A RT}{M_A v} \quad \text{и} \quad p_B = \frac{m_B RT}{M_B v},$$

где m_A — масса паров данной жидкости; m_B — масса паров воды; M_A и M_B — молекулярная масса жидкости и воды; p_A и p_B — парциальные давления паров перегоняемых жидкости и воды при температуре кипения.

Поделив приведенные выше уравнения почленно и сократив одинаковые величины, получим

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B}. \quad (158)$$

Преобразовав уравнение (158) и обозначив $\frac{m_A}{m_A + m_B} = G_A$ и $\frac{m_B}{m_A + m_B} = G_B$, найдем содержание компонента А и воды в пере-

няемой смеси (вес. %):

$$G_A = \frac{p_A M_A}{p_A M_A + p_B M_B} 100,$$

$$G_B = \frac{p_B M_B}{p_A M_A + p_B M_B} 100. \quad (159)$$

Этот состав постоянен в течение всего процесса перегонки и зависит только от давления пара отгоняемых жидкости и воды и их молекулярных масс. Чем больше давление пара и выше молекулярная масса перегоняемого вещества, тем бо́льшая доля его будет собираться в приемник.

Перегонку с водяным паром применяют для жидкостей, практически нерастворимых в воде и обладающих довольно высокими температурами кипения. В табл. 9 приведены данные, характеризующие влияние введения водяного пара на понижение температуры кипения для некоторых жидкостей.

Таблица 9
Понижение температуры кипения веществ при перегонке
с водяным паром

Вещество	Температура кипения		Содержание отгоняемого вещества в парах, %
	чистого вещества	с водяным паром	
Анилин	189,9	98,4	23,1
Бензол	80,1	69,2	91,1
о-Крезол	190,1	98,8	19,3
Нафталин	218,2	99,3	14,4
Фенол	181,4	98,6	20,9

При перегонке указанных в таблице веществ (кроме бензола) под атмосферным давлением без применения пара наблюдается частичное разложение и осмоление. Если жидкость разлагается при температуре кипения и атмосферном давлении или смешивается с водой, вследствие чего перегонка с паром невозможна, то производят *перегонку под вакуумом*. Однако она обходится гораздо дороже, чем перегонка с паром, так как требует герметичной аппаратуры и применения специальных установок для создания вакуума.

58. Закон распределения и процесс экстракции

При изучении растворимости различных веществ в двухслойных системах, состоящих из двух практически нерастворимых жидкостей, была открыта важная закономерность, получившая название *закона распределения*. Сущность этого закона можно установить, рассмотрев полученные А. А. Яковкиным в 1889 г. опытные данные

по распределению иода между водой и четыреххлористым углеродом.

Вода и CCl_4 — жидкости, не смешивающиеся друг с другом. Если в такую систему ввести небольшое количество иода и хорошо взболтать, то он будет растворяться (распределяться) как в одной, так и в другой жидкости (в четыреххлористом углероде растворимость иода во много раз больше, чем в воде). Титрованием можно определить количество иода как в той, так и в другой жидкости (c_1 и c_2).

Концентрация иода в двух слоях по мере введения дополнительных количеств иода (в пределах, ограниченных растворимостью данного вещества в указанных растворителях) будет изменяться, однако отношение концентраций c_1/c_2 практически остается неизменным. Это хорошо подтверждается данными по распределению иода между водой (c_1) и CCl_4 (c_2) при 25° С:

c_1 , моль/л	0,0000516	0,0000818	0,0001276	0,0002913
c_2 , моль/л	0,004412	0,006966	0,01088	0,02556
c_1/c_2	0,01170	0,01174	0,01173	0,01137

Постоянную величину c_1/c_2 , как показал А. А. Яковкин, можно также вычислить, исходя из предельно возможных (наибольших) концентраций иода в воде и четыреххлористом углероде, определяемых растворимостью его в этих растворителях при данной температуре:

$$\begin{aligned} \text{Растворимость иода в воде} \quad c_1 &= 0,001334 \\ \text{Растворимость иода в } \text{CCl}_4 \quad c_2 &= 0,1196 \\ c_1/c_2 &= 0,0111 \text{ при } 25^\circ \text{C} \end{aligned}$$

Отношение c_1/c_2 также остается прежним и постоянным, если изменять соотношения между взятыми растворителями (путем прибавления новых порций воды или CCl_4). На основании опытных данных был сформулирован закон распределения:

отношение концентраций вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями, является для каждой температуры величиной постоянной, независимой от абсолютных и относительных количеств каждого из растворителей и распределяемого вещества.

Для случая, если распределяемое вещество не изменяет при растворении своей молекулярной массы (т. е. не подвергается процессу ассоциации или диссоциации), математически данный закон можно записать

$$c_1/c_2 = K. \quad (160)$$

Постоянная величина K , характерная для данного вещества и данной пары растворителей, называется *коэффициентом распределения*, который изменяется с изменением температуры. Концентрации веществ c_1 и c_2 могут выражаться в весовых количествах на 100 г раствора или же в мольных долях. Если для распределяемого вещества не соблюдается соотношение (160) даже в разбавленных растворах, то это указывает на диссоциацию, ассоциацию или другие изменения растворенных молекул.

Действие закона распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями часто приходится учитывать как в производственных процессах, так и в лабораторной практике. Так, например, в сталеплавильных печах в ходе плавки возникает взаимно несмешивающаяся система жидкий металл — расплавленный шлак, между слоями которой происходит сложное равновесное распределение ряда компонентов шихты. Особенно нежелательными примесями в стали являются сера и фосфор. Присутствие этих элементов (обычно в виде соединений с железом) сильно ухудшает механические и химические свойства стали. В силу действия закона распределения, в соответствии с которым сера и фосфор распределяются определенным образом между металлическим расплавом и шлаком, сталь совершенно не содержащую этих примесей — выплавить не удастся. Можно лишь получить металл, в котором сера и фосфор остаются в незначительных (допустимых ГОСТом) количествах. Этого добиваются соответствующим подбором химического состава шлака.

С помощью закона распределения удается определить наиболее выгодные условия процесса экстрагирования.

Экстрагирование (экстракция) — это довольно распространенный метод извлечения растворенного вещества взбалтыванием с другим несмешивающимся растворителем, в котором данное вещество растворяется гораздо лучше. Процесс экстракции ускоряется при увеличении поверхности раздела между фазами, что достигается перемешиванием, измельчением твердых веществ и другими приемами. Для выделения вещества в чистом виде полученный экстракт подвергают перегонке или кристаллизации. В качестве растворителей при экстрагировании применяют бензин, четыреххлористый углерод, бензол, метиловый и этиловый спирты, ацетон и др. Простейший вид экстрагирования — извлечение вещества водой — называется *выщелачиванием*.

В силу действия закона распределения при экстрагировании иногда не удается извлечь вещество полностью (на 100%). Как показывает опыт, полнота экстрагирования будет гораздо большей, если раствор обрабатывать многократно малыми порциями растворителя, отделяя всякий раз полученный экстракт от первоначального раствора, чем при однократной обработке раствора сразу большой порцией растворителя. Пользуясь коэффициентом распределения, можно рассчитать количество экстрагированного вещества (g_1) после n обработок раствора определенными порциями растворителя-экстрагента.

Допустим, раствор объемом v_1 см³, содержащий g_0 г экстрагируемого вещества, обрабатывается v_2 см³ растворителя. Коэффициент распределения $K = c_1/c_2$. После однократной обработки в растворе останется экстрагируемого вещества g_1 г, а извлечется экстрагентом $g_0 - g_1$ г. Тогда $c_1 = \frac{g_1}{v_1}$ и $c_2 = \frac{g_0 - g_1}{v_2}$. Следовательно, $K = \frac{g_1 v_2}{v_1 (g_0 - g_1)}$, откуда $g_1 = g_0 \frac{K v_1}{K v_1 + v_2}$.

После вторичной обработки объемом v_2 см³ свежего экстрагента останется в растворе g_2 г вещества. За первоначальное количество теперь уже принимается g_1 . По аналогии можно написать

$$g_2 = g_1 \frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} = g_0 \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^2.$$

После n обработок количество оставшегося вещества в растворе будет

$$g_n = g_0 \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^n.$$

Следовательно, извлечется вещества $g_a = g_0 - g_n$ или

$$g_a = g_0 \left[1 - \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^n \right]. \quad (161)$$

Зная K , g_0 , v_1 , v_2 , из уравнения (161) можно определить число экстракций (обработок) n , необходимых для извлечения экстрагируемого вещества до заданных значений.

Экстракция широко применяется во многих областях техники и в лабораторных исследованиях. На экстракции основаны извлечение сахара (из свеклы), дубильных веществ, канифоли, очистка и разделение многих нефтепродуктов. При экстракционном методе достигается более полное извлечение масел из семян, чем при механическом пресовании. Экстракция используется в производстве анилина (извлечение анилина из водных растворов). Экстрагирование как один из методов концентрирования веществ используется в настоящее время в анализе с целью повышения чувствительности ряда определений.

59. Равновесие в системе жидкость — газ

При соприкосновении газа с жидкостью происходит растворение его (процесс абсорбции). В замкнутом сосуде через некоторое время между жидкой и газообразной фазами устанавливается динамическое равновесие: в единицу времени жидкостью абсорбируется столько же газа, сколько его выделяется из нее за этот же промежуток времени.

По своей природе и свойствам растворы газов в жидкостях ничем не отличаются от других жидких растворов. Как правило, такие растворы являются разбавленными. Исключение составляют HCl , NH_3 , растворимость которых в воде велика.

Растворимость газа выражается его объемом в см³ при 0° С и $p = 101\,325$ Н/м², растворяющимися в 1 л воды (коэффициент абсорбции α) или же в весовых процентах q . Например, коэффициент абсорбции азота в воде равен 23,3. Это означает, что в 1 л воды при нормальных условиях может раствориться 23,3 см³ азота. Реже растворимость выражают объемом газа при температуре и парциальном давлении при равновесии (без приведения к нормальным условиям), который поглощается 1 л жидкости (коэффициент растворимости

С). Растворимость газов в жидкостях зависит от природы газа, природы растворителя, давления, температуры и присутствия других растворенных веществ.

Растворимость различных газов в воде при одинаковых условиях колеблется в весьма широких пределах. Так, например, при 0° С и нормальном давлении 1 л воды растворяет 823 г HCl (или 505 л) и всего лишь 0,002 г H₂ (или 0,022 л). Кислород растворим в воде примерно в два раза больше, чем азот. Следовательно, растворенный в воде воздух всегда обогащен кислородом (содержит 34,1% по объему при 18° С вместо 21,2% в атмосфере). Благодаря этому в воде могут существовать многочисленные и разнообразные формы живых организмов.

Влияние природы растворителя на растворимость оксида углерода при 25° С иллюстрируют следующие данные:

Растворитель, 1 л	Вода	Анилин	Сероуглерод	Бензол	Толуол
Растворимость (S) CO, л	0,0240	0,0536	0,0831	0,171	0,181

Из приведенных данных следует, что при переходе от воды к толуолу растворимость оксида углерода увеличивается почти в 8 раз.

На растворимость газов в жидкостях большое влияние оказывает давление. Зависимость растворимости газов в воде от давления изучалась английским ученым У. Генри (1803). Позже русский химик С. П. Вуколов (1889) подтвердил справедливость закона, открытого Генри, и для растворов газов в других растворителях (таких, как сероуглерод, хлороформ и др.).

Закон Генри формулируется так: *отношение концентрации газа в газовой фазе (c_r) к концентрации его в жидкости ($c_{ж}$) при постоянной температуре есть величина постоянная:*

$$c_r/c_{ж} = \text{const.} \quad (162)$$

Закон Генри является частным случаем закона распределения, выражаемого соотношением (160). Преобразуем уравнение (162), введя величину давления газа. Известно, что концентрация газа в газообразной фазе пропорциональна давлению его, т. е. $c_r = K'p$. Следовательно, $\frac{K'p}{c_{ж}} = \text{const}$ или

$$c_{ж} = Kp, \quad (163)$$

где $K = K'/\text{const}$ и зависит от природы газа и растворителя.

Концентрация газа, растворенного в жидкости, пропорциональна давлению газа над раствором. Соотношение (163) является математическим выражением закона Генри, который достаточно хорошо применим к разбавленным растворам (т. е. в области малых давлений).

При высоких давлениях $c_{ж}/p$ не является постоянной величиной, что указывает на отступление газов от закона Генри. Газы, вступающие с растворителем в химическое взаимодействие или же подвер-

гающиеся при растворении электролитической диссоциации, вообще не подчиняются закону Генри. К таким газам, например, относятся аммиак, реагирующий с водой по уравнению $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$, и хлористый водород, диссоциирующий при растворении с образованием ионов $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$.

У этих веществ растворимость в воде очень велика и с ростом давления не растет пропорционально. Таким образом, отступление газа при низких давлениях от закона Генри указывает на склонность его к взаимодействию с растворителем или на процесс диссоциации вещества в растворе.

Растворимость смеси газов в жидкости подчиняется закону Генри — Дальтона.

При постоянной температуре концентрация каждого из газов смеси (c_A), растворенного в данной массе жидкости, пропорциональна его парциальному давлению (p_A) и зависит от природы газа:

$$c_A = b p_A,$$

где b — коэффициент пропорциональности.

При повышении температуры растворимость подавляющего большинства газов в отличие от твердых веществ уменьшается. Это связано с тем, что растворение газов сопровождается выделением теплоты сольватации, поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье (см. § 78) при повышении температуры усиливается процесс, идущий с поглощением теплоты, т. е. выделение газа из раствора. Ниже приведены данные, характеризующие изменение растворимости кислорода в воде с ростом температуры. Так, при нагревании от 0 до 80° С растворимость кислорода в воде уменьшается в 5 раз.

Температура, °С	0	20	40	60	80
Раствори- мость, г на 100 г H ₂ O	0,00694	0,00443	0,00311	0,00221	0,00135

Присутствующие в растворе электролиты уменьшают растворимость газов в данной жидкости (*эффект высаливания*). Например, при 20° С и нормальном давлении 1 г воды растворяет 2 — 3 см³ хлора, а в 26%-ном растворе NaCl растворимость хлора понижается до 0,3 см³. Этим свойством пользуются в производстве хлора. Газообразный хлор хранят не над водой, а над раствором поваренной соли, в результате чего потери хлора от растворения его в воде снижаются. Многие неэлектролиты, особенно те, которые склонны к гидратации, также способствуют понижению растворимости газов в воде.

Факторы, влияющие на растворимость газов в жидкостях, учитываются в практической работе. Например, чтобы повысить содержание диоксида углерода в готовом продукте, процесс получения газированных вод и шампанских вин ведут при повышенном давлении и сравнительно низкой температуре. Удаление растворенных газов из жидкостей, где их присутствие нежелательно, осуществляется длительным кипячением этих жидкостей. Так готовят дистиллированную воду,

не содержащую диоксид углерода, для точных анализов. При получении высококачественных сталей, высокоэлектропроводной меди, бериллиевых бронз и изделий из них, не содержащих растворенных газов, применяют плавку и литье в вакууме.

При вакуумной плавке растворенные в металлах газы—азот и водород—почти полностью удаляются; при этом улучшаются физико-механические свойства металлов и сплавов. Аналитическое определение содержащихся в металлах растворенных газов также производится с применением вакуума. Растворы в воде таких газов, как NH_3 (нашатырный спирт) и HCl (соляная кислота), широко применяются в различных отраслях промышленности и для лабораторных целей. В производстве этих ценных химических веществ предусматривают абсорбцию газов NH_3 и HCl водой при наиболее благоприятных условиях.

Вопросы для повторения

1. Что называется фазой, компонентом, степенью свободы? Приведите уравнение правила фаз для конденсированных и неконденсированных систем.
2. Что называется диаграммой состояния? В каких координатах строят диаграммы состояния одно- и двухкомпонентных систем?
3. В чем сущность термического анализа? Что называется эвтектическим сплавом и как можно определить его состав и температуру плавления?
4. Как на диаграмме состояния изображается возникновение в системе химических соединений?
5. Каким образом выглядят диаграммы состояния водно-солевых систем? Что такое криогидратные смеси?
6. В чем сущность физико-химического анализа и каковы его преимущества по сравнению с химическим анализом?
7. Что называется раствором? Какие применяются способы выражения концентрации растворов?
8. В чем суть сольватной (гидратной) теории растворов?
9. Что называется осмотическим давлением? Как можно измерить на опыте его величину и рассчитать теоретически?
10. Чем вызвано у растворов понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения по сравнению с чистым растворителем? Что называется криоскопией, эбулиоскопией?
11. Как подсчитать парциальные и общее давления в системе из двух смешивающихся и двух несмешивающихся жидкостей?
12. Что такое перегонка? На чем основан этот процесс? Сформулируйте I и II законы Коновалова.
13. Что называется азеотропной смесью? Каким образом можно разделять азеотропные смеси на составляющие компоненты?
14. Какая температура называется критической температурой растворения?
15. Как осуществляют перегонку жидкостей с водяным паром?
16. Что называется экстрагированием? В каких условиях выгодно проводить этот процесс? Какой закон лежит в основе экстрагирования?
17. Какие факторы влияют на растворимость твердых веществ и газов в жидкостях?

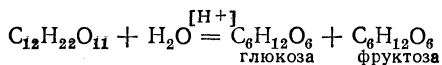
Глава VI

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

А. УЧЕНИЕ О СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

60. Скорость химической реакции

Химическая кинетика — раздел физической химии, изучающий скорость и механизм протекания химических реакций, а также зависимость скорости протекания от различных факторов. Скорости химических реакций весьма различны. Например, разложение взрывчатых веществ при детонации происходит мгновенно, т. е. протекает с огромной скоростью. Большой скоростью обладают реакции между ионами в растворах. Реакции между органическими веществами, как правило, совершаются медленно и требуют определенного отрезка времени для своего завершения. Так, например, реакция инверсии тростникового сахара



при комнатной температуре длится около трех суток. Чрезвычайно медленны (продолжаются в течение столетий и тысячелетий) реакции в стеклах, застывших шлаках, земной коре. Одна и та же реакция в зависимости от условий проведения может протекать с различной скоростью. Для практики совсем безразлично, с какой скоростью протекает тот или иной химический процесс, поскольку от скорости реакции зависит производительность аппаратов и, следовательно, количество получаемой продукции.

Выводы и законы химической кинетики в настоящее время широко используют в химической и металлургической промышленности с целью *интенсификации* производственных процессов. Подбором соответствующих факторов (ведение процессов при повышенных температурах и давлениях, применение кислородного дутья и др.) добиваются желаемой скорости протекания процессов и повышения выхода продукции на одних и тех же производственных мощностях (скоростные плавки стали).

О скорости химической реакции судят по изменению концентраций реагирующих веществ в единицу времени. При этом совершенно безразлично, изменение концентраций каких веществ будет учитываться — исходных или продуктов, так как с какой скоростью исчезают во времени исходные вещества, с такой же скоростью накапливаются продукты реакции.

Скорость химической реакции непрерывно изменяется во времени, так как при этом изменяются концентрации исходных веществ и продуктов реакции. В начальный момент концентрации исходных веществ и скорость реакции наибольшие; к концу реакции скорость становится малой, поскольку основные массы веществ уже прореагировали.

Различают *среднюю* и *истинную* скорости химической реакции. Допустим, что в момент времени τ_1 концентрация вещества была c_1 , а для момента τ_2 она стала c_2 . Тогда средняя скорость реакции для отрезка времени $\tau_2 - \tau_1$ будет равна

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1}.$$

Знак минус пишут в том случае, если концентрация вещества во времени уменьшается, а знак плюс — если она увеличивается. Скорость же всегда положительна. Если $\tau_2 - \tau_1$ сделать малой величиной, то и изменение концентрации будет также мало: $\tau_2 - \tau_1 = \Delta\tau$ и $c_2 - c_1 = \Delta c$.

$\lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta\tau} = \frac{dc}{d\tau}$ — является истинной скоростью химической реакции, т. е. скоростью в данный момент времени:

$$v_{\text{ист}} = \pm \frac{dc}{d\tau}.$$

Истинная скорость химической реакции есть первая производная концентрации по времени.

61. Факторы, влияющие на скорость химических реакций

На скорость химических реакций влияют многие факторы: концентрации реагирующих веществ, их природа, температура, природа растворителя (для реакций в растворах); присутствие катализаторов в случае газовых реакций оказывает влияние на скорость и давление.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ устанавливает *закон действия масс*. Частная формулировка этого закона была дана Н. Н. Бекетовым в 1865 г., который изучал влияние давления (концентрации) газообразного водорода на скорость вытеснения им металлов из растворов солей.

В общем виде данный закон был сформулирован Гульдбергом и Вааге в 1867 г.

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степени, равной стехиометрическому коэффициенту соответствующего вещества в уравнении реакции.

Для реакции $n_1A + n_2B + n_3C \rightarrow n_1'D + n_2'E + n_3'F$ указанный закон можно записать математически:

$$-\frac{dc}{dt} = kc_A^{n_1} c_B^{n_2} c_C^{n_3} \quad (164)$$

В случае если реагирующие вещества — газы, вместо концентраций учитывают пропорциональные им величины парциальных давлений газов:

$$-\frac{dp}{dt} = k_1 p_A^{n_1} p_B^{n_2} p_C^{n_3}, \quad (165)$$

где k и k_1 — коэффициенты пропорциональности, называемые *константами скорости химической реакции*.

Константа скорости k — это такая скорость, когда концентрации реагирующих веществ равны 1 моль/л. Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от изменения концентрации участвующих в реакции веществ. Чем больше константа скорости реакции, тем больше скорость ее по сравнению с другими реакциями при прочих равных условиях. Константы скорости реакций для разных температур находят опытным путем или рассчитывают теоретически.

Скорость химической реакции в значительной степени возрастает с повышением температуры. Например, скорость реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ при $300^\circ C$ ничтожно мала, а при $700^\circ C$ эта реакция протекает мгновенно, со взрывом. Согласно приближенному *правилу Вант-Гоффа*, при повышении температуры на 10° (при $p = \text{const}$) скорость реакции увеличивается в 2 — 4 раза.

Из уравнения (164) следует, что увеличение скорости реакции при повышении температуры связано с ростом константы скорости; концентрация веществ при этом практически не изменяется.

Отношение $k_{t+10}/k_t = \gamma$ называется *температурным коэффициентом скорости реакции*, где k_{t+10} — константа скорости при температуре $t + 10$; k_t — константа скорости при температуре t° . Величина γ для большинства реакций колеблется в пределах от 2 до 4. Правило Вант-Гоффа используют для ориентировочного подсчета изменения скорости химической реакции k_{t_2}/k_{t_1} при повышении температуры на определенное число градусов $t_2 - t_1$. Для этого пользуются формулой

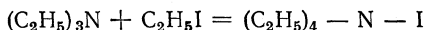
$$\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad \text{или} \quad \lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma. \quad (166)$$

Соотношение (166) позволяет также вычислить константу скорости при заданной температуре, если известны значения ее при каких-нибудь двух температурах.

Согласно правилу Вант-Гоффа, температурный коэффициент скорости каждой реакции (γ) является величиной постоянной. В действительности он резко уменьшается при повышении температуры. Поэтому правило Вант-Гоффа дает удовлетворительные результаты лишь в сравнительно узком интервале температур. В широком же интервале температур оно непригодно.

Более точная зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением, предложенным Аррениусом (см. § 64).

Систематическое исследование влияния природы растворителей на скорость химических реакций в растворах было проведено русским химиком Н. А. Меншуткиным. В 1890 г., изучая реакцию соединения триэтиламина с иодистым этилом в образовании тетраэтилиодистого аммония



Меншуткин установил, что скорость этой реакции в бензиловом спирте в 770 раз больше, чем в гексане. В жидких углеводородах указанная реакция протекает значительно медленнее, чем в спиртах и кетонах. Ученый объяснил это неодинаковым взаимодействием молекул реагирующих веществ с молекулами растворителя. Меншуткиным изучалось влияние разбавления, наличия боковых цепей и циклического строения на скорость реакции между органическими веществами. Этого ученого по праву считают одним из основателей химической кинетики.

О влиянии катализаторов на скорость химической реакции будет подробно сказано в § 65, 66, 72.

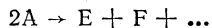
62. Классификация химических реакций в кинетике

Изучаемые кинетикой многочисленные химические реакции классифицируют: 1) *по молекулярности*, т. е. по числу частиц, принимающих участие в отдельном элементарном акте реакции; 2) *по порядку уравнения для скорости реакции*, т. е. *по порядку реакции*.

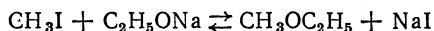
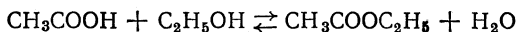
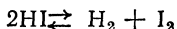
Известны одно-, двух- и трехмолекулярные реакции. В случае *одномолекулярных реакций* в отдельном акте претерпевает изменение одна молекула вещества, однако в массе вещества таких актов одновременно совершается множество. Схематично такие реакции можно записать так: $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C} + \text{D} + \dots$

Как одномолекулярные процессы протекают некоторые реакции внутримолекулярных перегруппировок, реакции разложения, радиоактивный распад элементов, диффузия газов. Например, реакции $\text{I}_2 = \text{I} + \text{I}$; $\text{N}_2\text{O} = \text{N}_2 + \text{O}$ являются типичными одномолекулярными.

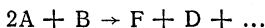
При протекании *двухмолекулярных реакций* в отдельном акте химического превращения участвуют две одинаковые или две разные молекулы реагирующих веществ:



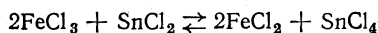
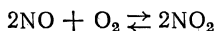
К реакциям этого типа относятся



Трехмолекулярные реакции можно представить схематично таким образом:



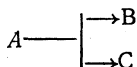
В данном случае в единичном химическом акте принимают участие три молекулы (одинаковые или разные). Трехмолекулярными являются реакции



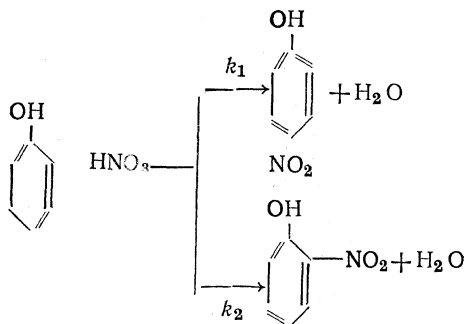
Необходимое условие химического взаимодействия—одновременное столкновение молекул реагирующих веществ. При огромном числе молекул и хаотичности их движения вероятность одновременного столкновения в пространстве трех молекул уже ничтожно мала. По этой причине трехмолекулярные реакции очень редки. Что касается четырех-, пяти- и более молекулярных реакций, то они вообще протекать не могут. Таким образом, большинство химических реакций является двух- или одномолекулярными.

В химии известно много сложных реакций, которые протекают как две или больше простых реакций, проходящих *параллельно* или *последовательно*.

При протекании параллельных реакций исходное вещество А может одновременно реагировать в различных направлениях:

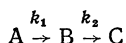


Например, при нитровании фенола образуется смесь двух изомеров: пара- и орто-нитрофенола:



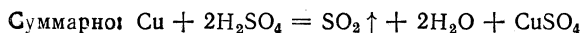
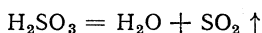
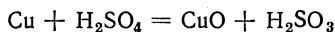
Соотношение количеств образующихся изомеров определяется отношением констант скоростей этих двух реакций k_1 и k_2 и зависит от температуры.

Часто протекают химические реакции с образованием *промежуточных соединений*. Такие реакции называют *последовательными* или *консекутивными*. Простейшая схема таких реакций



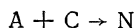
где В — промежуточный продукт, превращающийся со временем в конечный продукт С; k_1 и k_2 — константы скоростей двух стадий превращения.

Последовательно, т. е. с образованием промежуточных продуктов, протекают многие окислительно-восстановительные реакции, а также реакции гидролиза солей многовалентных металлов, крахмала, полисахаридов, дигалоидпроизводных и др. Рассмотрим последовательность взаимодействия меди с серной кислотой при нагревании:



Общая скорость последовательно протекающих (ступенчатых) реакций зависит от скорости наиболее медленной стадии. Закон протекания сложной реакции в целом зависит от того, какому закону подчиняется *самая медленная* из реакций.

Разновидностью сложных реакций являются *сопряженные* реакции вида



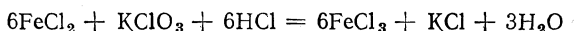
из которых одна (например, первая) протекает лишь тогда, когда совместно с ней протекает вторая. Это явление *химической индукции* изучалось Н. А. Шиловым. Вещество С называется *индуктором* первой реакции. Вещество А — общее для двух реакций, называется *актором*, вещество В — *акцептором*. Отношение, в котором актор распределяется между индуктором и акцептором, называется *фактором индукции*. Определение его позволяет установить образование промежуточных соединений и их роль в процессе.

Примером сопряженной реакции может служить окисление FeSO_4 и HI перекисью водорода. FeSO_4 окисляется перекисью водорода независимо от присутствия HI . Иодистый водород в чистом виде не окисляется перекисью, но при одновременном окислении FeSO_4 окисляется совместно с ним. В данном случае индуктором является FeSO_4 , актором — H_2O_2 и акцептором — HI .

63. Порядок реакции. Кинетические уравнения реакций первого, второго и третьего порядков

В сложных (многостадийных) реакциях суммарное уравнение химического процесса не дает никаких указаний, по какому закону и механизму он протекает. Поэтому для характеристики кинетики реакций кроме молекулярности вводится понятие порядок реакции. *Порядок реакции* выражается суммой величин показателей степени при концентрациях реагирующих веществ Σn_c в кинетическом уравнении (164) для скорости химической реакции.

Только в простейших случаях Σn_c равняется сумме стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции. При этом молекулярность и порядок совпадают. Большинство же химических реакций протекает через ряд последовательных стадий, в результате чего общая скорость определяется не концентрациями исходных веществ, а концентрациями промежуточных продуктов, участвующих в наиболее медленных стадиях. По этой причине сумма показателей степени при концентрациях не будет равна сумме стехиометрических коэффициентов и может выражаться как целым, так и дробным числами. В таком случае порядок не совпадает с молекулярностью. Например, сложная реакция



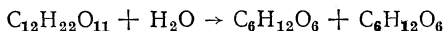
не является реакцией 13-го порядка. Кинетически она протекает как реакция третьего порядка.

Если $\Sigma n_c = 1$, то реакция первого порядка; при $\Sigma n_c = 2$ — второго порядка, а при $\Sigma n_c = 3$ — третьего порядка. Реакции более высоких порядков не наблюдаются. Кроме того, известны так называемые реакции нулевого порядка. В таких реакциях скорость постоянна во времени и не зависит от концентрации:

$$v = kc^0 = \text{const.}$$

Это наблюдается в некоторых гетерогенных системах. Например, омыление водой сложного малорастворимого в воде эфира при наличии эфирного слоя происходит при постоянной концентрации эфира в воде и является реакцией нулевого порядка, так как расход эфира постоянно пополняется из эфирного слоя.

Несовпадение порядка реакции с молекулярностью иногда наблюдается и у простых реакций, когда одно из реагирующих веществ взято в большом избытке. Например, реакция инверсии тростникового сахара



является по существу двухмолекулярной, но поскольку она протекает при большом избытке воды, концентрация которой изменяется весьма незначительно, то она является реакцией первого порядка, и скорость ее зависит только от изменения концентрации одного вещества — сахара ($\Sigma n_c = 1$).

Реакции первого порядка описываются кинетическим уравнением

$$-\frac{dc}{d\tau} = k'c, \quad (167)$$

где k' — константа скорости реакции первого порядка ($\Sigma n_c = 1$).

Для реакций второго порядка

$$-\frac{dc}{d\tau} = k'' c_1 c_2. \quad (168)$$

Если $c_1 = c_2 = c$, то

$$-\frac{dc}{d\tau} = k'' c^2, \quad (169)$$

где k'' — константа скорости реакции второго порядка, а $\Sigma n_c = 2$.

Для реакций третьего порядка

$$-\frac{dc}{d\tau} = k''' c_1 c_2 c_3 \quad (170)$$

или если $c_1 = c_2 = c_3 = c$, то

$$-\frac{dc}{d\tau} = k''' c^3, \quad (171)$$

где k''' — константа скорости реакции третьего порядка ($\Sigma n_c = 3$).

Для вычисления k' , k'' и k''' интегрируют дифференциальные уравнения (167), (168), (169), (170) и (171). Произведем интегрирование дифференциального уравнения (167): $\frac{dc}{d\tau} = -k'c$.

Преобразуем данное уравнение $\frac{dc}{c} = -k'd\tau$. После интегрирования получим

$$\ln c = -k'\tau + B, \quad (172)$$

где B — постоянная интегрирования.

Допустим, что в начальный момент времени (при $\tau = 0$) концентрация была c_0 . Найдем по этим данным величину B и подставим в уравнение (172):

$$B = \ln c_0, \ln c = -k'\tau + \ln c_0.$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k'\tau \text{ или } \ln \frac{c_0}{c} = k'\tau. \quad (173)$$

Примем начальную концентрацию $c_0 = a$ моль. К моменту времени τ от начала опыта, допустим, прореагирует x моль. Тогда остаток вещества, не вступившего в реакцию, для этого времени будет $c = a - x$ моль. Подставим значения c_0 и c в уравнение (173) и решим его относительно k' , сделав одновременно переход от натурального к десятичному логарифму:

$$k' = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}. \quad (174)$$

Формулой (174) пользуются для вычисления константы скорости реакций первого порядка на основе полученных опытных данных. С этой целью из реакционной смеси с начальной концентрацией вещества a моль через определенные промежутки времени от начала реакции $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$, отбирают пробы и определяют в них химическим путем (титрованием) или с помощью физических приборов остаток непрореагировавшего вещества $a - x$. Если температура поддерживается постоянной, то для разных значений τ и $a - x$ вычисленные величины k' будут близкими. По 6 — 7 значениям находят среднее значение константы скорости изучаемой реакции при данной температуре.

Размерность константы скорости реакции первого порядка [время⁻¹]. Величина k' не зависит от размерности, в которой выражаются концентрации.

Для характеристики скорости реакций наряду с константой скорости часто пользуются *периодом полупревращения* $\tau_{1/2}$, т. е. *промежутком времени, в течение которого претерпевает превращение половина взятого вещества*. Этой величиной характеризуют также скорость радиоактивного распада. Для времени $\tau_{1/2}$ $x = \frac{1}{2} a$, а формула (174) примет вид

$$k' = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \lg 2 \quad \text{или} \quad \tau_{1/2} = \frac{2,303}{k'} \lg 2. \quad (175)$$

Из уравнения (175) видно, что *для одномолекулярных реакций период полупревращения $\tau_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации вещества*.

Протекание химических реакций, как правило, не наблюдают до конца, т. е. до полного исчезновения исходных веществ и превращения их в продукты. Для этого требуется большой отрезок времени, так как в конце реакции концентрация реагирующих веществ и скорость процесса становятся ничтожно малыми. Практическим окончанием реакции считают время, за которое прореагирует 99,9% исходного вещества.

По закону реакций первого порядка протекают такие физические процессы, как диффузия и радиоактивный распад.

Интегрируя уравнение (168) для реакций второго порядка, можно получить выражение, удобное для подсчета константы скорости на основе данных опыта:

$$k'' = \frac{2,303}{\tau} \cdot \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (176)$$

где a и b — начальные концентрации одного и другого веществ; τ — время от начала опыта; x — количество вещества, вступившего в реакцию к моменту времени τ от начала опыта. Если начальные концентрации двух веществ равны $c_1 = c_2 = a$ моль, тогда кинетическое уравнение для подсчета константы скорости реакции второго порядка упрощается:

$$k'' = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{a}{a(a-x)}. \quad (177)$$

Подставив $x = a/2$ и $\tau_{1/2}$, получим

$$k'' = \frac{1}{\tau_{1/2}a} \text{ или } \tau_{1/2} = \frac{1}{ak''}.$$

Следовательно, период полупревращения у реакций второго порядка обратно пропорционален начальной концентрации вещества в первой степени.

Интегрируя уравнение (171) для константы скорости реакции третьего порядка k''' , получим частную формулу следующего вида:

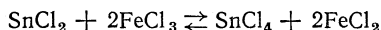
$$k''' = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]. \quad (178)$$

Нетрудно показать, что период полупревращения у реакций третьего порядка обратно пропорционален начальной концентрации вещества во второй степени:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{k'''a^2}. \quad (179)$$

Различная зависимость $\tau_{1/2}$ от начальной концентрации веществ используется для опытного определения порядка реакции.

Порядок реакции можно также определить на опыте, используя метод подстановки. Для этого из смеси реагирующих веществ, первоначальная концентрация которых известна, так же, как и при определении константы скорости, через определенные промежутки времени отбирают пробы и находят в них остаток не вступившего в реакцию вещества. Полученные опытные данные затем поочередно подставляют в кинетические уравнения для констант скоростей реакций первого, второго и третьего порядков. В каком из примененных уравнений вычисленная константа скорости сохраняет свое постоянство, таков, следовательно, и порядок реакции. Например, при изучении кинетики реакции



были получены следующие значения констант скоростей:

t , мин	1	3	7	11	17	40
k'	0,257	0,173	0,123	0,097	0,075	0,071
k''	4,7	3,8	3,1	2,8	2,4	1,7
k'''	88	82	84	87	89	85

Из данных видно, что сохраняет постоянную величину константа, вычисленная из кинетического уравнения для реакций третьего порядка ($k'''_{\text{ср}} = 85,83$). Следовательно, данная реакция является реакцией третьего порядка.

64. Теория активации молекул. Энергия активации

Для того чтобы произошла химическая реакция, необходимо столкновение молекул реагирующих веществ. Однако как показывает теоретический расчет, произведенный на основе молекулярно-кинетической теории, число реальных столкновений молекул оказывается гораздо большим, чем это соответствует фактически наблюдаемой скорости реакции. Не согласуется также с числом столкновений влияние температуры на скорость химической реакции. Известно, что при повышении температуры кинетическая энергия молекул возрастает. Вместе с этим должны возрастать число столкновений и скорость реакции. По подсчетам, при повышении температуры на 10° в интервале температур 300—310 К число столкновений должно возрасти примерно на 2%. Скорость же химического процесса фактически возрастает в 2 — 4 раза (*правило Вант-Гоффа*).

Несоответствие между числом столкновений молекул и наблюдаемой скоростью, а также высокий температурный коэффициент скорости химической реакции объяснила *теория активации* (С. Аррениус, 1889). Согласно этой теории не всякое столкновение молекул приводит к акту химической реакции. Реакция происходит лишь при столкновении так называемых *активных молекул*, т. е. молекул, обладающих повышенным запасом энергии по сравнению с другими молекулами тех же веществ.

Согласно закону распределения молекул по скоростям (см. § 6) в массе реагирующих веществ подавляющее большинство молекул обладает некоторой средней для данной температуры скоростью и средним запасом энергии. Однако имеются молекулы, скорость которых ниже средней, и молекулы, движущиеся со скоростью выше средней, т. е. обладающие повышенным запасом энергии (*активные молекулы*). Доля активных молекул может быть вычислена по формуле

$$N_{\text{акт}} = N_0 e^{-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}, \quad (180)$$

где $N_{\text{акт}}$ — количество активных молекул, обладающих повышенной энергией движения в интервале от $E_{\text{акт}}$ до ∞ ; N_0 — общее число молекул в системе; e — основание натуральных логарифмов; $E_{\text{акт}}$ — постоянная величина, называемая энергией активации; R — молярная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Соотношение (180) известно как *уравнение закона распределения молекул по величинам энергии* (Л. Больцман, 1872).

При низких температурах число активных молекул ничтожно мало и скорость реакции мала; при нагревании доля активных молекул быстро возрастает, что вызывает интенсивное ускорение химической реакции.

Итак, скорость химической реакции определяется не общим числом столкновений в единицу времени, а числом столкновений активных молекул реагирующих веществ. Активация молекул происходит в результате соударений при тепловом движении, а также за счет других внеш-

них причин: действия лучистой энергии, электрического разряда, ультразвуковых колебаний, ионизирующих излучений и т. д.

Избыточная энергия молекул может проявляться в различных формах: в виде повышенной кинетической энергии поступательного и вращательного движений, усиления колебательного движения атомов или атомных групп в молекулах, в виде возбуждения электронов и ядер.

Для того чтобы химическая реакция стала возможной, молекулы реагирующих веществ должны обладать некоторым минимальным запасом избыточной энергии (по сравнению с величиной средней энергии молекул). Эта характерная для каждой реакции величина излишка энергии называется *энергией активации* ($E_{\text{акт}}$). Энергия активации необходима для преодоления сил отталкивания между сближающимися молекулами, а также для ослабления и нарушения связей в молекулах реагирующих веществ. Энергия, затрачиваемая на нарушение и ослабление связей в молекулах исходных веществ, полностью или частично освобождается при образовании новых связей в молекулах продуктов реакции.

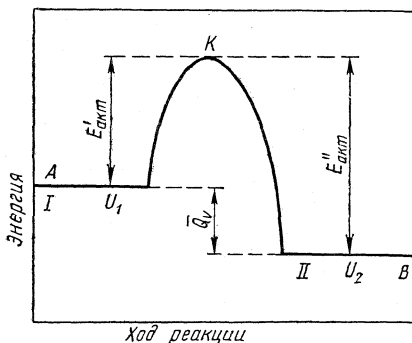


Рис. 64. Изменение энергии реагирующей системы

Выясним физический смысл энергии активации.

Ход экзотермической двухмолекулярной реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ можно представить графически. Для этого по оси ординат будем откладывать энергию системы, точки на оси абсцисс будут характеризовать изменение состояния системы при указанной реакции (рис. 64). Начальное состояние I характеризуется точкой А и запасом внутренней энергии веществ U_1 ; конечное состояние II — точкой В и меньшим запасом внутренней энергии U_2 . Разность $U_1 - U_2 = \bar{Q}_v$. Уровень К характеризует минимальный запас энергии, которым должны обладать молекулы, чтобы их столкновения могли приводить к реакции. Разность между уровнем К и энергией начального состояния U_1 представляет энергию активации прямой реакции $E'_{\text{акт}}$, а разность между уровнем К и энергией конечного состояния U_2 выражает энергию активации обратной реакции $E''_{\text{акт}}$. Зная $E'_{\text{акт}}$ и $E''_{\text{акт}}$, можно по разности найти тепловой эффект реакции при постоянном объеме \bar{Q}_v $E''_{\text{акт}} - E'_{\text{акт}} = U_1 - U_2 = \bar{Q}_v$. Найденные таким образом тепловые эффекты для ряда реакций хорошо согласуются с величинами, определенными опытным путем.

Итак, для того чтобы система перешла из начального состояния ($A + B$) в конечное ($C + D$), она должна преодолеть некоторого рода *энергетический барьер*. Только активные молекулы, обладающие в момент столкновения необходимым излишком энергии, могут взаимо-

действовать друг с другом. Чем выше энергия активации, тем меньше скорость реакции (при прочих равных условиях), и наоборот. Энергия активации выражается в килоджоулях на моль.

При реакциях между молекулами $E_{\text{акт}}$ — довольно большая величина и составляет примерно половину энергии разрываемых в процессе реакции связей. В табл. 10 приведены значения $E_{\text{акт}}$ для некоторых реакций.

Т а б л и ц а 10

Энергия активации некоторых реакций

Реакция	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	230
$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	92
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	138
$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ (при 300—500° С)	185,6
$\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ (при 300—500° С)	166,0

Реакции с участием свободных атомов и радикалов происходят при сравнительно малых значениях $E_{\text{акт}}$ (до 40 кДж/моль).

Итак, скорость данной реакции, а следовательно, и константа скорости ее определяются тремя факторами: числом эффективных столкновений молекул, величиной $E_{\text{акт}}$ и температурой.

В практике для определения констант скорости реакций при заданных температурах пользуются

либо соотношением (166), введенным на основании правила Вант-Гоффа, либо более точной эмпирической зависимостью $\ln k$ от обратной температуры $1/T$:

$$\ln k = A/T + B, \quad (181)$$

где A и B — постоянные для данной реакции.

Соотношение (181) представляет собой уравнение прямой, поэтому значение $\ln k$ при заданной температуре может быть легко найдено по графику в координатах $\ln k$ — $\frac{1}{T}$, построенному хотя бы по двум значениям $\ln k$ при двух температурах. Угол наклона прямой определяет постоянную A , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — постоянную B . Вычисленные значения k по уравнению (181) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Линейное уравнение (181) предложил Аррениус. Он же объяснил физический смысл постоянной A . Оказалось, что константа A связана с $E_{\text{акт}}$ простым соотношением

$$E_{\text{акт}} = -AR,$$

где R — молярная газовая постоянная. Отсюда

$$A = -\frac{E_{\text{акт}}}{R}. \quad (182)$$

Применим (181) и (182) для температур T_1 и T_2 :

$$\ln k_{T_1} = -\frac{E_{\text{акт}}}{RT_1} + B; \quad \ln k_{T_2} = -\frac{E_{\text{акт}}}{RT_2} + B.$$

Вычтя первое уравнение из второго, получим

$$\ln k_{T_2} - \ln k_{T_1} = -\frac{E_{\text{акт}}}{RT_2} + \frac{E_{\text{акт}}}{RT_1},$$

или

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_{\text{акт}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (183)$$

Это соотношение позволяет вычислить константу скорости реакции при заданной температуре T_2 , если известна величина константы ее при другой температуре T_1 и $E_{\text{акт}}$. Из уравнения (183) можно также определить значение $E_{\text{акт}}$, если известны величины констант скорости реакции при двух температурах (интервал температур следует брать узкий, так как $E_{\text{акт}}$ изменяется с температурой).

Теория активации объяснила влияние температуры, концентрации реагирующих веществ и катализаторов на скорость химической реакции, а также позволила установить различия в механизме одно- и двух-молекулярных реакций. С увеличением концентрации веществ увеличивается общее число молекул, возрастает число их столкновений и доля активных молекул, что приводит к увеличению скорости реакции. Роль катализаторов сводится к снижению величины $E_{\text{акт}}$ (энергетического барьера реакции), вследствие чего число активных молекул в массе реагирующих веществ увеличивается и возрастает скорость реакции.

Механизм протекания одномолекулярных реакций с точки зрения теории активации сводится к следующему: активная молекула, обладая достаточным избытком энергии по сравнению со средним значением, распадается в промежутке времени от одного до другого столкновения. Если же акт реакции не успел произойти, то активная молекула, столкнувшись с медленно движущейся молекулой или со стенкой сосуда, может передать часть своей энергии и перестать быть активной (*явление дезактивации молекул*). После этого она уже не способна распадаться до тех пор, пока в результате столкновений снова не получит излишек энергии. Таким образом, в одномолекулярных реакциях между активацией и реагированием проходит некоторое время, в течение которого активная молекула или распадается, или же дезактивируется.

Акт двух- и трехмолекулярных реакций совершается в момент соударения соответственно двух и трех активных молекул.

Б. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

65. Особенности каталитических реакций

Катализом называется явление изменения скорости реакции под влиянием введенных в реакционную смесь веществ (катализаторов), которые, участвуя в процессе, к концу реакции не изменяют свой химический состав.

Различают *положительный* и *отрицательный* катализ. В случае положительного катализа скорость химической реакции при введении катализатора возрастает, а при отрицательном катализе течение химического процесса замедляется.

В современной технике широко используется катализ, особенно положительный. Такие производства, как синтез аммиака, получение серной, азотной кислот, искусственного моторного топлива, синтетического каучука, многих видов пластических масс, и других высокополимерных материалов, основываются на различных каталитических процессах. Катализаторы применяются также при крекинге нефти, расщеплении и гидрогенизации жиров, гидролизе крахмала, при получении спирта, уксусной кислоты и других ценных веществ.

Велика роль органических *катализаторов-ферментов* (или энзимов), вырабатываемых живыми организмами. Без них не могли бы протекать такие важные жизненные процессы, как дыхание, обмен веществ, расщепление пищевых продуктов, построение тканей и клеток.

Теория катализа пока еще недостаточно разработана, а катализаторы для тех или иных реакций подбираются, как правило, опытным путем.

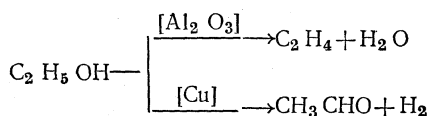
Каталитические реакции имеют характерные особенности.

1. Катализатор, участвуя в промежуточных стадиях, выделяется в первоначально взятом количестве и в свободном виде в конце реакции. Поэтому в химическое уравнение катализатор не вводят, а указывают в скобках над знаком равенства.

2. По сравнению с массами реагирующих веществ количество введенного катализатора, как правило, ничтожно мало; например, 1 кг платино-родиевой сетки (катализатор) способствует окислению в оксид азота (II) 1 000 000 кг аммиака.

3. Катализатор в одинаковой мере действует на скорость прямой и обратной реакций, т. е. смещения равновесия химической реакции при введении катализатора не наблюдается.

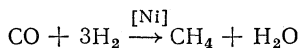
4. Действие катализаторов отличается специфичностью: данный катализатор, как правило, может влиять только на одну из реакций, не оказывая воздействия на другие. Например, этиловый спирт при нагревании может превращаться в этилен, ацетальдегид, дивинил, диэтиловый эфир и другие вещества. Если в качестве катализатора использовать оксид алюминия или оксид тория, то весь спирт превращается в этилен, при наличии же медного катализатора из него образуется ацетальдегид:



Специфичность и избирательность действия особенно проявляются у ферментов.

5. Катализаторы не изменяют величины теплового эффекта реакции.

6. Посторонние вещества по отношению к катализаторам могут быть нейтральными, полезными или вредными. Вещества, сами не проявляющие каталитической активности, но при добавлении в небольших количествах к катализатору усиливающие во много раз его каталитическое действие, называются *активаторами* или *проторами*. Так, например, оксид углерода взаимодействует с водородом в присутствии никеля с образованием метана:



Добавка от 1 до 5% оксида церия, не являющегося катализатором для этой реакции, усиливает действие никеля в 12 — 17 раз.

Примеси веществ, которые ослабляют или вообще прекращают действие катализатора, называются *каталитическими ядрами*. Так, например, платиновый катализатор легко отравляется незначительными количествами соединений мышьяка, селена и теллура. Железный катализатор, используемый при синтезе аммиака, отравляется при содержании в газах, поступающих в контактный аппарат, 0,1% серы.

Иногда отравление катализатора играет положительную роль, если при этом замедляются побочные реакции, ведущие к образованию нежелательных продуктов. Вещества, замедляющие скорость химической реакции, называются *отрицательными катализаторами* или *ингибиторами*. В большинстве случаев ингибитор отравляет присутствующие в реакции положительные катализаторы, без которых реакция не идет. Например, окисление льняного масла, скипидара, Na_2SO_3 (в растворе) кислородом воздуха сильно замедляется примесями фенолов и аминов в количестве 0,001 — 0,01%. В практике широко используют различные ингибиторы (*антиокислители*) для предохранения масел и других веществ от окисления на воздухе, а также для замедления процесса коррозии металлов. Отрицательные катализаторы также специфичны. Например, 1% POBr_3 замедляет окисление бензойного альдегида, но сильно увеличивает скорость окисления стирола.

Все многочисленные и разнообразные каталитические реакции подразделяют на две группы: I — реакции *гомогенного катализа*; II — реакции *гетерогенного катализа*.

Промежуточное положение занимает *микроретерогенный катализ* в коллоидных системах (например, катализ ферментами).

66. Автокатализ. Теория промежуточных соединений гомогенного катализа

Гомогенным называется такой вид катализа, когда катализатор составляет одну фазу с реагирующими веществами (жидкую или газообразную).

Примерами гомогенного катализа могут служить: а) гидролиз сложных эфиров, крахмала, реакция инверсии тростникового сахара — процессы, наблюдаемые в растворах и ускоряемые ионами водорода H^+ ;

б) процессы омыления сложных эфиров в растворах при участии иона OH^- в качестве катализатора и др.

Особым случаем катализа является *автокатализ* — ускорение реакции продуктами, получаемыми в этой же реакции (*самоускоряющиеся реакции*). Скорость автокаталитической реакции в начальный период ничтожно мала, но с появлением первых порций продуктов реакции (один из них — катализатор) скорость быстро увеличивается. Когда основная масса веществ прореагирует, скорость реакции замедляется (рис. 65, кривая I). Таким образом, кривая скорости автокаталитической реакции проходит через максимум. Промежуток времени,

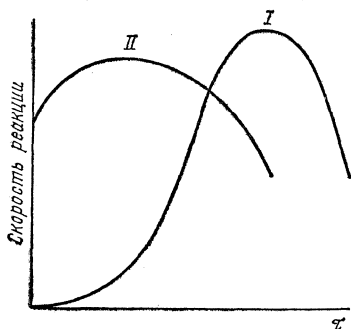
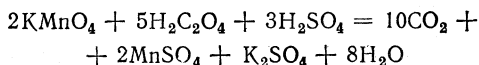


Рис. 65. Кривая скорости автокаталитической реакции

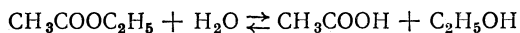
когда автокаталитическая реакция протекает медленно, называется *периодом индукции*. Этот период может и не наблюдаться, если заранее ввести в смесь некоторое количество катализирующего продукта (рис. 65, кривая II).

В качестве примера гомогенной автокаталитической реакции можно привести процесс окисления щавелевой кислоты перманганатом калия в кислом растворе, используемый в объемном анализе при установке нормальности растворов KMnO_4 :



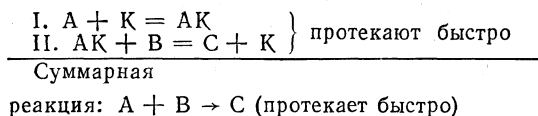
Катализатором при этом являются ионы Mn^{2+} . Первоначально процесс окисления протекает медленно и окраска первых порций KMnO_4 при титровании медленно исчезает. С накоплением в растворе продукта MnSO_4 , а следовательно, и ионов Mn^{2+} окисление протекает все быстрее и быстрее. Если предварительно ввести в реакционную смесь некоторое количество MnSO_4 , то процесс окисления сразу начинает протекать быстро.

Автокаталитической также является реакция гидролиза эфира в нейтральной среде, самоускоряющаяся ионами водорода образующейся уксусной кислоты:



Многочисленные случаи гомогенного катализа достаточно хорошо объяснила *теория промежуточных соединений*, предложенная французским ученым П. Сабатье и развитая в работах Н. Д. Зелинского. Сущность этой теории заключается в том, что катализатор (К) вступает в реакцию с одним из реагирующих веществ (А) и образует с ним нестойкое промежуточное соединение (АК). Промежуточное соединение быстро реагирует со вторым исходным веществом В, в результате чего образуется продукт С и выделяется катализатор в первоначальном виде и количестве. Участие катализатора в промежуточных стадиях в значительной степени ускоряет течение реакции.

Допустим, что реакция $A + B \rightarrow C$ протекает очень медленно (имеет высокое значение $E_{\text{акт}}$). Вводят катализатор К. При этом протекают процессы:



Процессы I и II обладают большой скоростью, так как энергия активации их меньше, чем $E_{\text{акт}}$ основного процесса. Итак, роль катализатора сводится к понижению $E_{\text{акт}}$ и к изменению пути реакции.

Согласно уравнению (180) число активных молекул, а следовательно, и скорость процесса тем больше, чем меньше $E_{\text{акт}}$, а поскольку величина $E_{\text{акт}}$ входит в показатель степени, то скорость реакции при участии катализатора возрастает значительно даже при небольшом снижении $E_{\text{акт}}$.

Промежуточные соединения реагирующих веществ с катализатором непрочны, существуют в реакционной смеси малый срок и концентрация их ничтожно мала. Поэтому не всегда удастся выделить эти соединения из реакционной смеси и установить их химический состав. Следовательно, теория промежуточных соединений гомогенного катализа не во всех случаях подтверждается опытом. В ряде случаев удалось зафиксировать присутствие в реакционной смеси промежуточных соединений реагирующих веществ с катализатором и даже выделить их в чистом виде. Так, например, при помощи чувствительных реакций А. Н. Бах в 1897 г. обнаружил промежуточное образование переносчика кислорода—перекиси водорода при реакциях окисления газов в присутствии катализатора—паров воды. Во всех случаях гомогенного катализа с участием промежуточных малостойких соединений веществ с катализатором скорость химических реакций пропорциональна концентрации введенного катализатора.

В. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

67. Общие свойства поверхностных слоев. Адсорбция

В гетерогенных системах из двух и более фаз важную роль приобретают явления, наблюдаемые вблизи поверхностей раздела (*поверхностные явления*).

Всякая поверхность раздела между фазами отличается по своим физико-химическим свойствам от внутренних частей обеих граничащих фаз. В отличие от глубинных слоев действие сил притяжения между частицами в любом поверхностном слое полностью некомпенсировано, вследствие чего на поверхности раздела появляется некоторый запас *свободной поверхностной энергии*.

По мере раздробления вещества быстро возрастает общее число частиц. Одновременно с этим растет общая (S) и удельная поверхность вещества (s_0), а также запас поверхностной энергии в системе.

Удельная поверхность представляет собой отношение общей поверхности всех частиц S к объему вещества V , подвергнутого дроблению $s_0 = S/V$. Она характеризует степень раздробленности (*степень дисперсности*) вещества в системе.

По мере раздробления вещества увеличивается суммарная поверхность S при неизменном объеме V , в результате чего удельная поверхность растет, а размер частиц уменьшается. У частиц коллоидной степени дисперсности (см. § 102) все эти величины становятся весьма значительными. Увеличение числа частиц и общей поверхности их по мере дробления вещества показано в табл. 11.

Таблица 11
Увеличение числа частиц и общей поверхности
при постепенном дроблении 1 см³ вещества
на кубики с длиной ребра a , см

Длина ребра a , см	Число частиц	Общая поверхность их, см ²	Пример систем с частицами данного размера
1	1	6	—
10 ⁻¹	10 ³	6 · 10	—
10 ⁻²	10 ⁶	6 · 10 ²	—
10 ⁻³	10 ⁹	6 · 10 ³	Молоко
10 ⁻⁴	10 ¹²	6 · 10 ⁴	—
10 ⁻⁵	10 ¹⁵	6 · 10 ⁵	Суспензия гуммигута
10 ⁻⁶	10 ¹⁸	6 · 10 ⁶	Грубодисперсный золь золота
10 ⁻⁷	10 ²¹	6 · 10 ⁷	Высокодисперсный золь золота
		(6000 м ²)	—

Из термодинамики известно, что в системах, обладающих избытком свободной энергии, могут самопроизвольно протекать процессы, приводящие к понижению запаса этой энергии. Одним из таких самопроизвольных процессов, протекающих на границе раздела двух фаз, является адсорбция.

Адсорбция в широком смысле означает всякое изменение концентрации вещества у поверхности раздела двух фаз.

Адсорбция наблюдается на границах раздела: жидкость — газ, жидкость I — жидкость II (несмешивающаяся с жидкостью I), твердое тело — газ, твердое тело — жидкость. На практике особенно широко используется адсорбция твердыми поверхностями.

Вещество, поглощающее своей поверхностью молекулы или ионы других веществ, называется *адсорбентом*. Хорошими твердыми адсорбентами являются все вещества, обладающие сильно развитой поверхностью: активированный уголь, силикагель, оксид алюминия, глины, все золи. Например, 1 г активированного древесного угля обладает общей поверхностью 900 — 1000 м², поэтому древесный уголь хорошо адсорбирует многие газы, пары, жидкости и растворенные вещества.

В некоторых случаях поглощение, начавшееся на поверхности, распространяется в глубь поглотителя. Такой процесс называется *абсорбцией* (например, абсорбция NH₃ водой). Общий термин для всех явлений, связанных с поглощением, — *сорбция*. Следовательно, адсорб-

ция и абсорбция представляют собой частные случаи сорбции. Сорбция может ограничиваться либо только взаимодействием за счет физических (ван-дер-ваальсовых) сил (§ 19), либо одновременно сопровождается образованием нового вещества за счет проявления валентных (химических) сил (*хемосорбция*). Поверхностная хемосорбция газов жидкостями или твердыми веществами (например, поглощение аммиака водой, диоксида углерода оксидом кальция и в других случаях) постепенно принимает объемный (абсорбционный) характер.

В процессе хемосорбции, как установил Шилов, наблюдается в некоторых случаях образование так называемых *поверхностных соединений* в результате проявления химической связи между поверхностными атомами адсорбента и атомами адсорбируемых веществ, однако при этом новой фазы и нового химического соединения, которые можно было бы выделить особо, не образуется. На основе опытных измерений установлено, что толщина адсорбционных слоев может быть равной диаметру одной молекулы (мономолекулярные), двух молекул (бимолекулярные) или нескольких молекул (полимолекулярные слои).

Процесс адсорбции обратим. Частицы в адсорбционных слоях не закреплены жестко, они испытывают колебательные движения непрерывно: то приближаясь к поверхности адсорбента, то удаляясь от нее. Некоторые из них могут выходить за пределы действия сил притяжения, проявляющихся со стороны молекул или атомов поверхностного слоя. В таком случае наблюдается обратный процесс — *процесс десорбции*, т. е. отрыв молекул или ионов адсорбированных веществ от поверхности адсорбента и уход их в окружающее пространство. При постоянной температуре оба эти процесса довольно быстро приводят систему в состояние адсорбционного равновесия: абсорбция \rightleftharpoons десорбция, при котором среднее число частиц, покидающих поверхностный слой, становится равным среднему числу частиц, адсорбируемых за тот же отрезок времени.

Адсорбция характеризуется малой $E_{\text{акт}}$ (низким энергетическим барьером) и, следовательно, обладает большой скоростью протекания.

Адсорбция носит избирательный характер. Так, например, активированный уголь хорошо поглощает хлор, но не адсорбирует оксид углерода. По этой причине при тушении пожаров нельзя пользоваться угольными противогазами, так как в зоне пожара обычно скопливается много оксида углерода.

Процесс адсорбции экзотермичен и, следовательно, в соответствии с принципом Ле-Шателье (см. § 78) его выгодно осуществлять при сравнительно низких температурах. С повышением температуры амплитуда колебания частиц, адсорбированных поверхностью, увеличивается, в результате чего равновесие смещается в сторону усиления процесса десорбции. Теплоты при физической адсорбции ($Q_{\text{адс}}$) выражаются сравнительно небольшими величинами. В случае хемосорбции они значительны, порядка теплот образования химических соединений.

Существуют различные точки зрения на природу адсорбционных сил. Одна из них (*химическая теория*) развивалась И. Лэнгмюром и А. Г. Гурвичем. Согласно этой теории поверхность всякого адсорбента неоднородна. На ней имеются участки, где некомпенсированность

межмолекулярных, межатомных или межионных сил выражена наиболее сильно (адсорбционные центры). Ненасыщенные или некомпенсированные силы адсорбционных центров, по мнению этих ученых, являются валентными (химическими) силами.

По другой теории (Поляни) природа адсорбционных сил чисто *физическая*, связанная с проявлением остаточных межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил. Согласно современным представлениям при адсорбции проявляются все виды физических и химических сил, т. е. *адсорбция — физико-химический процесс*.

Изучение адсорбции началось со второй половины XVIII в. (работы немецкого ученого К. Шееле и особенно русского химика Т. Е. Ловица в 1785 г.). Наибольшего развития учение об адсорбции достигло в XX в. благодаря работам Н. Д. Зелинского, Н. А. Шиловой, М. М. Дубинина, М. С. Цвета, А. Н. Фрумкина, П. А. Ребиндера и ряда других советских и зарубежных ученых. Несмотря на широкое применение адсорбции в практике и большое количество выполненных исследовательских работ по изучению адсорбции, природа адсорбционных явлений еще окончательно не выяснена.

68. Адсорбция на границе жидкость — газ и жидкость — жидкость

Свободная энергия поверхности жидкости F определяется произведением коэффициента поверхностного натяжения σ (его можно рассматривать как свободную энергию единицы поверхности) и общей поверхности S , т. е. $F = \sigma S$. У чистых жидкостей при неизменной температуре F может уменьшаться только в результате уменьшения поверхности раздела S . В растворах она изменяется в связи с изменением σ .

Это может происходить в результате адсорбции растворенных веществ. Известно, что различные вещества, растворяясь в одной и той же жидкости, могут либо повышать, либо понижать поверхностное натяжение и соответственно изменять запас поверхностной энергии системы. Например, неорганические соли, растворяясь в воде, несколько повышают поверхностное натяжение ее (*поверхностно-неактивные вещества*). Органические кислоты, спирты, мыла, высокомолекулярные соединения (например, желатина) в значительной степени понижают σ воды. Такие вещества называются *поверхностно-активными*.

При адсорбции поверхностно-активных веществ концентрация вещества в поверхностном слое оказывается больше, чем в объеме (*положительная адсорбция*).

Молекулы веществ, повышающих поверхностное натяжение, уходят с поверхностного слоя в глубь раствора, вследствие чего концентрация растворенного вещества в поверхностном слое уменьшается (*отрицательная адсорбция*).

Количественная характеристика процесса адсорбции на границах раздела жидкость—газ и жидкость I — жидкость II (несмешивающаяся с первой) выражена Дж. У. Гиббсом (1876) уравнением

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (184)$$

где Γ — избыток вещества в поверхностном слое, кмоль/м²; c — концентрация, кмоль/м³; R — молярная газовая постоянная, Дж/(кмоль · К); T — абсолютная температура, К; $\frac{d\sigma}{dc}$ — изменение поверхностного натяжения (Н/м) с концентрацией при неизменной величине поверхности S (эта величина характеризует поверхностную активность вещества).

Из уравнения (184) следует, что если $\frac{d\sigma}{dc} > 0$, то $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция). При $\frac{d\sigma}{dc} < 0$ $\Gamma > 0$ (адсорбция положительная).

Работами В. Гаркина и И. Лэнгмюра было установлено, что несимметрично построенные удлинённой формы молекулы органических веществ, содержащие неполярные участки (углеводородные радикалы) и полярные группы ($-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COONa}$ и др.), в поверхностных слоях жидкостей располагаются определённым образом — полярные группы их обращены к полярной жидкости, а неполярные «выталкиваются» в неполярную среду. Так, например, если в воде растворить мыло $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, то неполярный углеводородный радикал $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ — будет находиться в воздухе, а полярная часть — COONa — в воде. На поверхности бензола, являющегося неполярной жидкостью, ориентация молекул мыла будет противоположной: к бензолу обращён радикал, а полярная группа — COONa «вытолкнута» в воздух. Подобная же закономерная ориентация органических молекул часто наблюдается и в пограничных слоях между двумя взаимно не смешивающимися жидкостями.

Адсорбция поверхностно-активных веществ в значительной степени меняет свойства поверхности, облегчает вспенивание, повышает прочность пены, что имеет большое значение в процессах обогащения руд металлов *методом флотации*. Сущность этого процесса заключается в следующем: мелкоизмельчённую руду, содержащую пустую породу, смешивают с водой, к которой добавляют небольшие количества поверхностно-активных веществ и специальных реагентов, уменьшающих смачиваемость частиц руды. Через полученную взвесь продувают в виде пузырьков воздух. Образующаяся при этом устойчивая пена увлекает вверх несмачиваемые водой частицы руды. Одновременно с этим смачиваемые водой частицы пустой породы под действием силы тяжести оседают на дно.

В разработке теории флотационного обогащения полезных ископаемых большое значение имели работы П. А. Ребиндера.

69. Адсорбция газов и растворённых веществ твёрдыми адсорбентами

Адсорбция твёрдыми адсорбентами в практическом отношении наиболее важна. Поверхность твёрдого тела, так же как и жидкости, обладает избытком поверхностной энергии, поэтому на границе раздела между твёрдым телом и газом, твёрдым телом и жидкостью происходит адсорбция веществ, понижающих запас поверхностной энергии.

Адсорбция газов твердыми адсорбентами детально была изучена Н. Д. Зелинским. В 1915 г. этим ученым был сконструирован первый угольный противогаз и разработаны методы активирования древесного угля.

Адсорбция твердыми телами зависит от величины поверхности: чем сильнее раздроблено твердое тело или чем больше его пористость, тем больше поверхность и способность к адсорбции. Золи, обладая чрезвычайно большой поверхностью, являются хорошими адсорбентами. Твердые адсорбенты широко используются в практике, особенно древесный уголь, животный и костяной угли, силикагель, каолин, оксид

алюминия и др. При адсорбции происходит заполнение поверхности адсорбента частицами вещества до тех пор, пока между веществом, находящимся на поверхности и оставшимся в окружающей среде, не установится состояние равновесия. Количество вещества в молях, поглощенное 1 м² поверхности при достижении равновесия в данных условиях, называется *удельной адсорбцией* Γ , кмоль/м²: $\Gamma = x/S$, где x — число киломолей; S — поверхность адсорбента.

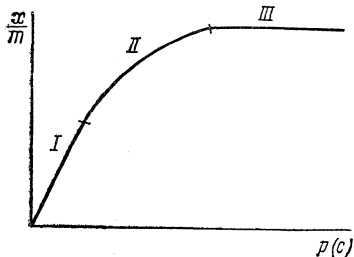


Рис. 66. Изотерма адсорбции

В большинстве случаев из-за невозможности непосредственного определения поверхности твердого адсорбента (особенно у пористых веществ) удельную адсорбцию приходится рассчитывать на 1 кг адсорбента $\Gamma = x/m$ [кмоль/кг], где x — количество киломолей адсорбированного вещества; m — количество килограммов адсорбента.

Количество газа, адсорбированного определенным количеством адсорбента, зависит от природы газа, его давления и температуры. Зависимость количества адсорбированного газа от давления, устанавливающегося при достижении равновесия при постоянной температуре, графически изображается кривой, показанной на рис. 66 и называемой *изотермой адсорбции*. На представленной изотерме можно выделить три участка. В области малых давлений (участок I) количество адсорбированного газа растет пропорционально давлению его. При дальнейшем повышении давления количество адсорбированного газа увеличивается, но в меньшей степени (участок II). При достаточно высоких давлениях количество адсорбируемого газа практически почти не изменяется с давлением и кривая становится параллельной оси абсцисс (III участок). Это соответствует насыщению поверхности адсорбента молекулами газа и образованию мономолекулярного слоя (по И. Лэнгмюру).

Аналогичная зависимость наблюдается и при адсорбции растворенных веществ. В этом случае изотерма характеризует изменение количества адсорбированного вещества x/m от концентрации раствора с при достижении равновесия.

Для областей средних давлений (*II* участок изотермы) хорошо согласуются с опытными данными результаты, полученные с помощью эмпирического уравнения Г. Фрейндлиха:

$$x/m = kp^{\frac{1}{n}}, \quad (185)$$

где p — давление газа при достижении равновесия; k и n — постоянные для данного адсорбента и газа при заданной температуре (их находят графически).

Уравнение (185) особенно удобно применять в логарифмическом виде:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg p. \quad (186)$$

Поскольку соотношение (186) представляет собой уравнение прямой, то для построения изотермы адсорбции в логарифмических координатах требуется всего лишь две точки.

Для характеристики адсорбции из растворов в уравнения (185) и (186) вместо давлений подставляют концентрации растворов при установившемся равновесии.

Уравнение Г. Фрейндлиха не отражает всех особенностей изотермы адсорбции, например, в области низких и высоких давлений или концентраций (участки *I* и *III*).

Другое уравнение изотермы адсорбции было выведено И. Ленгмюром на основе молекулярно-кинетических представлений:

$$x = a \frac{bp}{1 + bp}, \quad (187)$$

где x — количество адсорбированного газа; a и b — постоянные; p — давление газа.

Уравнение (187) довольно хорошо согласуется с опытными данными как в области низких, так и высоких давлений, особенно для твердых веществ с гладкой поверхностью. Если p мало, то произведение bp в знаменателе по сравнению с единицей является малой величиной и им можно пренебречь. Тогда $x = abp$, т. е. в области низких давлений количество адсорбированного газа растет пропорционально давлению (участок изотермы *I*). При высоких давлениях bp становится значительно больше единицы и тогда, пренебрегая единицей, как малой величиной, можно написать $x = a$, т. е. при больших давлениях количество адсорбированного газа не изменяется с давлением (участок *III* на изотерме). Константа a , таким образом, характеризует предельно возможное количество газа, способное адсорбироваться данным количеством адсорбента при образовании мономолекулярного слоя.

Уравнение (187) применительно к растворам часто записывают в виде

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bc}{1 + bc}, \quad (188)$$

где Γ — удельная адсорбция, кмоль/кг; Γ_{∞} и b — постоянные; c — концентрация раствора, кмоль/м³.

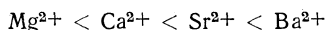
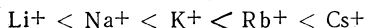
Γ_{∞} — предельное значение адсорбции, отвечающее заполнению поверхности адсорбента молекулами растворенного поверхностно-активного вещества, когда толщина слоя равна одной молекуле.

Следовательно, адсорбция ограничена величиной поверхности адсорбента. И. Лэнгмюр считал, что вещество располагается на поверхности адсорбента мономолекулярным слоем, однако не все ученые разделяют эту точку зрения. Некоторые из них предполагают адсорбцию в несколько слоев и обосновывают это теоретически, а также подтверждают и опытным путем (Поляни). Закономерности адсорбции веществ из растворов в общем аналогичны адсорбционным процессам для газов. Однако часто явления адсорбции в растворах осложняются тем, что на поверхности адсорбента наряду с адсорбцией растворенных веществ происходит также адсорбция молекул растворителя.

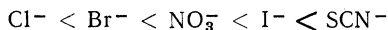
70. Ионная и ионообменная адсорбция

Помимо адсорбции нейтральных молекул часто наблюдается адсорбция ионов, содержащихся в растворе. Это процесс более сложный по сравнению с молекулярной адсорбцией. Рассмотрим водные растворы, имеющие наибольшее практическое значение. Адсорбция ионов в значительной степени зависит от природы адсорбента. Ионы, способные поляризоваться, адсорбируются, как правило, поверхностью веществ, состоящих из полярных молекул или ионов. Микроучастки поверхности, имеющие тот или иной заряд, адсорбируют только противоположно заряженные ионы. Противоионы электролита не адсорбируются поверхностью адсорбента, а накапливаются вблизи ее, образуя *двойной электрический слой*.

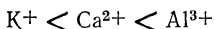
На способность адсорбироваться сильно влияет также природа ионов. При одинаковом заряде наибольшую способность к адсорбции обнаруживают ионы наибольшего радиуса. Такие ионы легче поляризуются и менее склонны к гидратации. Наличие гидратных оболочек у ионов уменьшает электростатическое воздействие и препятствует адсорбции ионов. По возрастающей способности адсорбироваться однозарядные и двухзарядные катионы можно расположить в следующие ряды:



Однозарядные анионы по их возрастающей способности адсорбироваться располагаются в таком порядке:

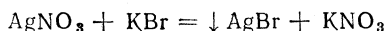


При наличии в растворе ионов, имеющих различные заряды, сильнее притягиваются поверхностью те из них, заряд которых больше:



Большой интерес представляет адсорбция ионов поверхностью кристалла. В этом случае адсорбцию можно рассматривать как кристаллизацию, т. е. как достройку кристаллической решетки адсор-

бируемыми ионами. Согласно Панету и Фаянсу, кристаллы достраивают лишь те ионы или атомы, которые входят в их состав. Например, осадок AgBr, полученный по реакции



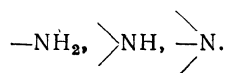
преимущественно адсорбирует «свои» ионы: либо Br^- , либо Ag^+ , но не NO_3^- и K^+ .

При достройке кристаллической решетки действуют химические силы, и ионы в этом случае адсорбируются особенно прочно. Адсорбция ионов имеет ярко выраженный, избирательный характер, в большинстве случаев протекает необратимо и часто с повышением температуры возрастает.

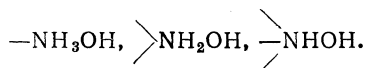
Иногда ионная адсорбция твердыми поверхностями сопровождается *ионным обменом*. При этом твердая фаза, практически нерастворимая в воде, поглощает из раствора катионы или анионы при одновременном выделении в раствор эквивалентного количества других катионов или анионов.

К ионному обмену способны некоторые природные алюмосиликаты (*цеолиты*), а также искусственно получаемые высокомолекулярные соединения типа пластических масс — *ионообменные смолы*, или *иониты*. Это твердые вещества от желтого до черного цвета, нерастворимые в воде, изготавливаются в виде зерен размера 0,25—2 мм. По характеру действия ионообменные смолы подразделяют на *катиониты* (иониты, способные к обмену катионами между смолой и раствором) и *аниониты* (смолы, склонные к обмену анионами). Ионообменные смолы получают *поликонденсацией* или *полимеризацией*. Благодаря образованию поперечных связей между макромолекулами полимера, иониты обладают объемной сетчатой структурой с размещением в определенных местах активных групп, способных к ионному обмену. В структуре катионитов такими активными группами являются радикалы кислотного характера: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ (из фенолов) и др.

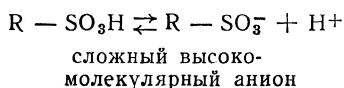
Активные группы анионитов:

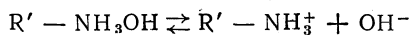


В водной среде они образуют радикалы



Чем больше активных групп содержит смола, тем более ценным ионитом она является. При погружении в воду зерна ионита набухают. Вода, входя в сетчатый скелет смолы, гидратирует активные группы и вызывают их ионизацию. Схематично это можно представить так:





сложный высоко-
молекулярный катион

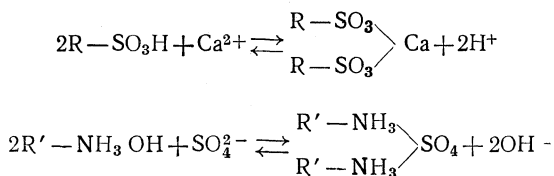
Известны также иониты, обладающие *амфотерными* свойствами.

Обменная способность, или *емкость ионитов*, выражается в миллиграмм-эквивалентах тех или иных поглощаемых смолой ионов в расчете на 1 г сухого ионита. У большинства ионитов она колеблется в пределах 3—10 мг-экв/г ионита. Обменная способность ионита зависит от характера и числа содержащихся в нем активных групп, от структуры ионита, природы обменивающихся ионов, концентрации раствора и его pH. С увеличением pH емкость катионитов увеличивается, а анионитов падает.

После насыщения иониты подвергают *регенерации*. С этой целью катиониты обрабатывают кислотой, а аниониты растворами щелочей. Ранее поглощенные смолой ионы при этом легко переходят в раствор. Промытый водой регенерированный ионит становится снова пригодным для использования. Таким образом, массу одного и того же ионита можно использовать многократно.

Ионообменные смолы в настоящее время нашли широкое применение в промышленности и в лабораторной практике.

Последовательно пропуская природную воду через слой катионита, а затем через слой анионита, можно полностью обессолить ее:



Аналогично протекает на ионитах эквивалентный обмен с другими катионами и анионами солей, обуславливающих жесткость природной воды (Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- и др.). С помощью ионитов производят очистку сахарных концентратов, извлечение ценных металлов из отходов производств (Au, Ag, Cu, Cr и др.), выделение и очистку витаминов. Вообще иониты сейчас применяют всюду, где требуется удаление, выделение и концентрирование ионов в растворах. Благодаря успехам в области органического синтеза в настоящее время получены смолы, избирательно сорбирующие отдельные ионы, амфотерные иониты, пригодные для разделения смесей аминокислот. С помощью ионитов стало возможным разделение продуктов распада радиоактивных веществ, разделение смеси редкоземельных элементов, которое прежде не удавалось осуществить другими методами. Перспективным является применение ионитов для целей анализа и при изготовлении чистых реактивов.

Область применения ионитов для технических и научных целей непрерывно расширяется.

71. Практическое использование процесса адсорбции. Понятие о хроматографическом анализе

Адсорбционные явления весьма интересны в теоретическом отношении и имеют огромное практическое значение. Некоторые примеры практического использования адсорбентов-ионитов уже были приведены в предыдущем параграфе. Дополним их еще рядом сведений по использованию адсорбентов и адсорбционных процессов в практике. На многих предприятиях химической промышленности широко применяют твердые адсорбенты для улавливания ценных паров и газов, а также для очистки воздуха от вредных для здоровья людей веществ (например, сероуглерода в резиновой промышленности, летучих растворителей в производстве лаков, целлулоида, искусственного волокна, киноплёнки и др.).

Некоторые твердые адсорбенты применяют для обесцвечивания и осветления растворов в производстве сахара, глюкозы, многих фармацевтических препаратов, нефтепродуктов. Большое количество активированного угля расходуется на заполнение противогазов и фильтров газоубежищ. Важную роль играют адсорбционные процессы в гетерогенном катализе, при флотации и получении эмульсий. При крашении растительных волокон наблюдается обменная адсорбция окрашенных катионов красителя с одновременным выделением эквивалентного количества ионов кальция, имеющих в техническом волокне.

Адсорбционные слои из поверхностно-активных веществ, возникающие в микрощелях, значительно уменьшают затрату энергии при дроблении твердых материалов (*эффект Ребиндера*, § 103).

Постоянно протекающие адсорбционные процессы в почвах играют важную роль в жизни растений. Моющее действие мыла и синтетических моющих средств основано на процессе адсорбции. Небольшие количества чистого активированного угля (препарат карболен) принимают во внутрь при попадании ядов в организм.

Обменная адсорбция позволяет точно определить момент эквивалентности при титровании с адсорбционными индикаторами (эозин, флуоресцеин и др.).

На способности избирательного и последовательного поглощения адсорбентами растворенных веществ основывается *хроматографический метод анализа*. Замечательной особенностью данного метода является возможность разделения сложных смесей без изменения химического состава веществ, составляющих эти смеси. Впервые данный метод был применен русским ботаником М. С. Цветом (1903) для разделения зеленого красящего вещества растений — хлорофилла на составные части. Хроматографический метод анализа в простейшем виде заключается в следующем: через стеклянную колонку, заполненную подходящим адсорбентом (например, Al_2O_3), профильтровывается раствор, содержащий смесь окрашенных веществ. При этом вещества, хорошо адсорбирующиеся, собираются вверху колонки, а хуже поглощаемые данным адсорбентом располагаются ниже. Таким образом, по высоте колонки образуются различные цветные зоны.

Эти зоны становятся заметнее, если промыть колонку подходящим растворителем. Эта операция носит название *проявления хроматограммы*. При использовании разъемных колонок можно отделить одну цветную зону от другой и извлечь в чистом виде вещества, скопившиеся в том или другом месте.

Другой способ разделения поглощенных адсорбентом веществ заключается в последовательном промывании адсорбента специально подобранными растворителями, растворяющими отдельные компоненты. Применение ультрафиолетового облучения позволяет проводить хроматографический анализ смесей неокрашенных веществ. В ультрафиолетовом свете зона каждого вещества приобретает определенный оттенок свечения.

В настоящее время хроматографический метод получил широкое распространение в практике заводских и научно-исследовательских лабораторий. Им пользуются для разделения и очистки сложных смесей аминокислот, витаминов, лекарственных веществ, углеводов нефтяных фракций, для разделения близких по химическим свойствам ионов, при определении степени чистоты реактивов.

Хроматографическим методом были обнаружены и разделены искусственно полученные трансурановые элементы: эйнштейний (Es), фермий (Fm) и менделевий (Md). Этот метод используется также при производственном контроле. Например, хроматографически можно легко обнаружить искусственную подкраску вин красителями. М. М. Дубинин применил методы хроматографии для адсорбции смеси паров различных веществ с целью разделения. В настоящее время промышленностью освоен выпуск различных газовых хроматографов, используемых с успехом в производственном контроле и для научных исследований. Чувствительность хроматографического метода анализа исключительно велика — в отдельных случаях она даже выше, чем у спектрального метода. В качестве адсорбентов в хроматографии используется специальная фильтровальная бумага, активный оксид алюминия, силикагель, активированный уголь, глины, оксиды магния и кальция, карбонат кальция, иониты и др.

Большое значение имеет явление адсорбции, и особенно адсорбция ионов для объяснения свойств коллоидных систем (раздел II). Образование, длительное существование и разрушение таких систем при соответствующих условиях тесно связаны с адсорбционными явлениями на границе раздела дисперсная фаза | дисперсионная среда.

72. Гетерогенный катализ

Гетерогенным называется такой вид катализа, при котором катализатор и реагирующие вещества находятся в различных фазах.

Чаще всего в качестве катализаторов используют твердые материалы — *контакты*; реагирующие же вещества являются газами или находятся в растворенном виде (*контактный катализ*). Реакции при этом протекают на поверхности катализатора. Случаи контактного катализа, особенно с участием газов, многочисленны и разнообразны. Многие из них имеют большое применение в химической технологии.

На каталитическую активность твердого катализатора влияют величина и состояние поверхности катализатора, структура, наличие примесей и другие факторы. С целью увеличения поверхности соприкосновения катализатора с реагирующими веществами его применяют в тонко раздробленном виде. Обычно такой раздробленный катализатор наносят на какое-либо пористое вещество — *носитель* (пемзу, асбест, каолин и др.).

Влияние увеличения поверхности катализатора на его каталитическую активность можно показать на примере. Перекись водорода способна разлагаться на воду и кислород. Катализатором этого процесса является платина. На гладко отшлифованной поверхности платины реакция разложения H_2O_2 почти не ускоряется. На шероховатой поверхности наблюдается слабое выделение кислорода. Порошкообразная платина довольно быстро разлагает перекись водорода; на платиновой черни процесс идет весьма энергично, а прибавление коллоидного раствора платины приводит к бурной реакции, сопровождающейся иногда взрывом.

В контактном катализе часто используют *смешанные катализаторы*, состоящие из двух или нескольких веществ, обладающих каждый в отдельности меньшей активностью. Примером смешанного катализатора является *гопкалит* (смесь $\text{CuO} + \text{MnO}_2$ с добавлением CoO , Ag_2O и других оксидов тяжелых металлов), способствующий окислению оксида углерода до CO_2 уже при комнатной температуре.

В большинстве случаев катализатор готовят с добавлением небольших примесей веществ — *активаторов (промоторов)*, которые сами по себе не обнаруживают каталитическую активность, но, будучи прибавлены к катализатору, во много раз усиливают его действие. Действие активаторов настолько эффективно, что «чистые» катализаторы почти не применяются современной химической технологией. Как правило, катализаторы представляют собой более или менее сложную смесь основного вещества с небольшими примесями различных активаторов. Например, для реакции синтеза аммиака в качестве катализатора применяют железо с добавками активаторов Al_2O_3 и K_2O в количестве 3—5%. При контактном окислении диоксида серы в серный ангидрид катализатором является пентокись ванадия, активированная добавками щелочей. Каталитическая активность V_2O_5 при введении щелочей повышается в сотни раз.

Активаторами катализаторов являются оксиды, гидроксиды различных металлов, кислоты и некоторые соли.

Механизм действия активаторов еще недостаточно выяснен. Предполагают, что активатор (а также носитель) препятствуют спеканию мелких кристаллов катализатора. В результате при длительной работе поверхность катализатора и каталитическое действие его не уменьшаются. Во многих случаях активаторы, внедряясь в кристаллы катализатора, нарушают правильное расположение частиц в решетке; они как бы «разрыхляют» поверхность катализатора, вследствие чего усиливается каталитическая активность.

Многие катализаторы контактного катализа весьма чувствительны к малейшим следам отравляющих примесей (*ядов*), что затрудняет

практическое использование катализаторов. Так, например, никелевый катализатор, широко применяемый в процессах гидрирования, отравляется весьма малыми количествами сернистых соединений и оксида углерода. Отравление катализаторов ничтожными количествами ядов говорит о том, что не вся поверхность катализатора одинаково активна. Молекул яда так мало, что они не в состоянии полностью покрыть всю поверхность катализатора. Тем не менее активность катализатора резко снижается или даже полностью исчезает.

Следовательно, на поверхности катализатора имеются особые участки — *активные центры*, на которых и происходят каталитические процессы. Природа активных центров еще не вполне выяснена. Считают, что активные центры — это места, где по тем или иным причинам нарушено правильное расположение атомов в пространстве, свойственное кристаллу катализатора. Часто этому способствует внедрение в кристаллическую решетку катализаторов атомов посторонних примесей (активаторов). Отравление катализаторов происходит из-за блокирования активных центров молекулами яда, вследствие чего каталитический процесс становится невозможным.

Опытные данные показали, что катализаторы понижают энергию активации реакций в 2—3 раза. По этой причине число активных молекул в реакционной массе возрастает и увеличивается скорость реакций. Особенно активны катализаторы, содержащиеся в живых организмах (*ферменты*). Они могут снижать энергию активации в 4—5 и более раз. Вот почему в клетках живых организмов уже при низких температурах так легко происходят расщепление, окисление и синтезы сложных по составу веществ (сахаров, жиров, белков и др.).

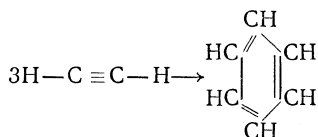
Таким образом, катализатор «ведет» реакцию по другому пути, с более низким энергетическим барьером, и поэтому она протекает гораздо легче и быстрее.

В области катализа практические достижения пошли дальше теории. Катализ глубоко проник в разнообразные отрасли промышленности, общая же теория, охватывающая все многочисленные и разнообразные случаи каталитических процессов, пока еще не создана. В настоящее время известно несколько различных теорий катализа, которые взаимно дополняют друг друга: *адсорбционно-деформационная*, *мультиплетная*, *активного комплекса*, *цепных реакций*, *кислотно-основного катализа* и др. Они охватывают практически все виды каталитических реакций, дают ответы на наиболее существенные вопросы, относящиеся к области катализа.

Гетерогенный катализ тесно связан с явлением адсорбции. *Адсорбция* — самопроизвольный процесс накопления на поверхности одного вещества молекул или ионов других веществ из окружающей среды. Адсорбированные частицы удерживаются благодаря наличию силового поля у атомов и молекул вещества поверхностного слоя, которые лишь частично связаны с подобными себе атомами или молекулами. Чем больше суммарная поверхность вещества, тем больший запас свободной поверхностной энергии имеется в системе и тем интенсивнее протекают адсорбционные процессы, приводящие к уменьшению свободной энергии и к достижению более устойчивого термодинамического

состояния (см. § 32). Легче всего адсорбция происходит на активных центрах катализатора, где избыток свободной энергии наибольший. Иногда при этом могут образоваться различные *поверхностные соединения* (явление *хемосорбции*). Так, например, работами Н. А. Шилова было доказано, что на поверхности угля, находящегося на воздухе, уже при комнатной температуре образуются различные поверхностные оксиды. Образование подобных поверхностных соединений с более сложными молекулами влияет на прочность связей между атомами внутри молекул этих соединений.

Еще в 1886 г. Д. И. Менделеев высказал предположение, что на поверхностях соприкосновения изменяются расположение и состояние движения атомов в молекулах, благодаря чему нарушается стойкое равновесие в последних. Работами Зелинского было установлено, что если над нагретым углем пропустить ацетилен, то он превращается в бензол:



Молекулы ацетилена не только адсорбировались на поверхности угля, но благодаря деформации связей стали более активными, и сгруппировавшись, образовали более сложную молекулу (*процесс активированной адсорбции*). Зелинский впервые стал рассматривать активные центры как сложные образования, состоящие из нескольких атомов; деформация связей, таким образом, осуществляется не одним, а несколькими атомами поверхности катализатора, составляющими активный центр.

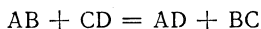
Адсорбционно-деформационная теория Менделеева—Зелинского развивалась в работах ряда советских и зарубежных ученых (Н. И. Кобозева, С. З. Рогинского, Л. В. Писаржевского, Х. Тейлора и др.).

В 1925 г. английский ученый Тейлор предложил *теорию активных центров* катализатора. По Тейлору, активные центры возникают в тех местах поверхности катализатора, где атомы слабее всего связаны с кристаллической решеткой, т. е. там, где силовое поле наименее насыщено (выступы, «пики» поверхности, грани кристаллов). Таких активных центров, или «пиков», очень мало. Они составляют всего лишь 0,1% от всей поверхности катализатора. Установлено, что адсорбция веществ наблюдается на поверхности многих катализаторов, однако только некоторые из них способны вызвать данную химическую реакцию и направить ее по определенному руслу.

Избирательность (селективность) действия катализаторов, сущность явления отравления и другие вопросы хорошо объяснила *мультиплетная теория** катализа, предложенная А. А. Баландиным

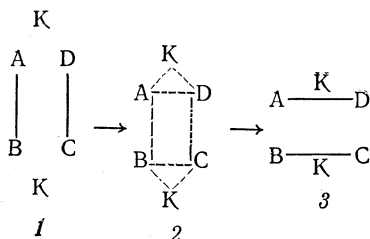
* Теория получила название от слова *мультиплеты*. Это отдельные небольшие участки поверхности катализатора, состоящие из нескольких атомов или ионов, закономерно расположенных в соответствии со строением кристаллической решетки катализатора.

в 1929 г. и успешно развиваемая в настоящее время. Допустим, что на поверхности катализатора реагируют между собой молекулы АВ и CD по реакции



Молекулы веществ хемосорбируются на поверхности катализатора. Каталитическое действие будет происходить только лишь при наличии *структурного* и *энергетического соответствия* в реагирующей системе. Молекулы веществ, вступающих в реакцию, связываются с поверхностью катализатора двумя, тремя и более атомами, образуя так называемый *мультиплетный комплекс*.

Структурное соответствие наблюдается только на определенных катализаторах, у которых константа кристаллической решетки одного порядка с расстояниями между атомами в молекулах реагирующих веществ. В этом случае хемосорбция сопровождается одновременно и перераспределением связей. Схематично процесс взаимодействия молекул АВ и CD можно представить так:



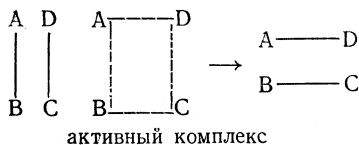
Перераспределение связей происходит в мультиплетном комплексе 2, в котором вследствие химического взаимодействия АВ и CD с катализатором К исходные связи ослабевают. Химическое изменение, таким образом, происходит непрерывно, без образования свободных радикалов.

Кроме структурного соответствия должно быть также и *энергетическое соответствие*, т. е. соответствие энергии исходных связей А—В и С—Д энергиям хемосорбционных связей А, В, С и D с катализатором. Связи реагирующих веществ с катализатором не должны быть слишком слабыми, так как при этом исходные связи А—В и С—Д не будут ослаблены в необходимой степени. Но они не должны быть и слишком сильными (это приведет к прочной хемосорбции, т. е. к отравлению поверхности катализатора).

Мультиплетная теория катализа создает предпосылки для сознательного подбора катализаторов реакций на основе теории строения молекул реагирующих веществ и кристаллических решеток катализаторов. Она позволяет также предсказывать направление процесса.

Теория активного комплекса была предложена в 30-х годах Г. Эйрингом и М. Поляни. Основная идея ее сходна с теорией Баландина: перераспределение связей осуществляется непрерывно через проме-

жуточный активный комплекс, который может образоваться и без катализатора:



Наиболее благоприятная конфигурация активного комплекса из трех и особенно четырех членов может быть образована на катализаторе. Эта теория в настоящее время находит развитие в работах Г. К. Борескова, рассматривающего взаимодействие реагентов с катализатором как образование активного комплекса реакции.

Теория цепных реакций (см. § 74) в 50-х годах была дополнена рядом новых положений, объясняющих механизм гетерогенных каталитических реакций (Н. Н. Семенов). Согласно этой теории при хемосорбции реагирующих веществ поверхностью катализатора вследствие наличия в кристаллах катализаторов электронного газа могут возникать свободные радикалы с наличием неспаренного электрона. Такие закрепленные на поверхности свободные радикалы способны инициировать своеобразную реакцию с плоскими цепями, т. е. реакцию, проходящую в двухмерном пространстве без отрыва от катализатора.

Примерно половину всех каталитических реакций объяснила созданная в 20-х годах Дж. Бренстедом *теория кислотно-основного катализа*. В развитии этой теории немалые заслуги принадлежат Н. А. Измайлову. Согласно данной теории каталитическая активация реагентов происходит в результате кислотно-основного взаимодействия с катализатором. Катализатор и реагент должны представлять пару: кислота — основание или основание — кислота. При этом переход протона H^+ от кислоты не происходит полностью и образуется водородная связь (см. § 19), удерживающая реагент на катализаторе в хемосорбированном состоянии. Связи в молекулах реагентов приобретают резко полярный характер и ослабевают. Теория кислотно-основного катализа согласуется с мультиплетной теорией, которая указывает, до какого энергетического предела должно происходить ослабление связей.

Итак, в настоящее время многое выяснено в области катализа. Ближайшей задачей является обобщение всех известных данных о катализе и создание общей теории каталитических процессов. При наличии такой теории полностью отпадет необходимость в подборе катализаторов и активаторов реакций эмпирическим путем.

73. Кинетика гетерогенных процессов

В практике широко осуществляются физические и химические процессы в гетерогенных системах. Эти процессы характеризуются определенной величиной энергии активации и в зависимости от условий протекают с различной скоростью. В *однокомпонентных системах* гетерогенные процессы сводятся к переходу вещества из одной фазы в другую и не сопровождаются изменением химического состава фаз.

К ним относятся, например, процессы *плавления, испарения, возгонки* и противоположные им процессы — *отвердевания и конденсации*. Все перечисленные процессы взаимно обратимы, а наблюдаемое в тех или иных условиях протекание процессов и одну сторону — результат преобладания скорости одного процесса над скоростью противоположного.

Наблюдаемая суммарная скорость равна разности скоростей прямого и обратного процессов. Чем ближе состояние равновесия между фазами, тем ближе друг к другу скорости прямого и обратного процессов и тем меньше суммарная скорость процесса.

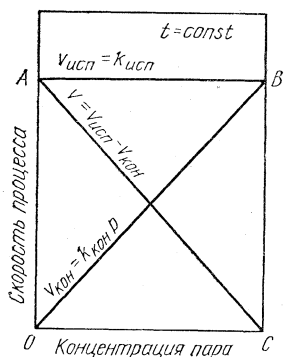


Рис. 67. Графическое изображение процессов испарения и конденсации

Рассмотрим процесс испарения, т. е. систему жидкость \rightleftharpoons пар. Применим закон действия масс для испарения и обратного процесса — конденсации ($t = const$). $v_{исп} = k_{исп}$, а $v_{кон} = k_{кон}p$, где p — давление пара при данной температуре, а $k_{исп}$ и $k_{кон}$ — константы скоростей соответственно испарения и конденсации. На рис. 67 этим процессам соответствуют прямые AB и OB.

По мере увеличения концентрации (давления) пара суммарная скорость процесса испарения уменьшается. При концентрации пара, отвечающей насыщению, суммарная скорость испарения становится равной нулю, так как при этом $v_{исп} = v_{кон}$. С уменьшением кон-

центрации пара суммарная скорость процесса испарения возрастает и достигает максимального значения в условиях испарения в вакуум.

К *гетерогенным процессам в двух- и многокомпонентных системах* относятся процессы *растворения и кристаллизации из растворов, испарение из смеси жидкостей и конденсация, различные химические реакции на границе раздела фаз*. При взаимодействии на границе раздела изменяется состав пограничного и внутренних слоев фаз. Скорость процесса в данном случае определяется скоростью выравнивания концентрации в пограничных слоях, т. е. скоростью *диффузии*. Тонкий неподвижный слой, прилегающий к каждой фазе, называется *диффузионным слоем*. Чем интенсивнее перемешивание, тем тоньше диффузионный слой, тем меньше сказывается влияние диффузии на скорость всего процесса в целом. Так, например, скорость растворения кристаллов в жидкости тем больше, чем больше величина поверхности раздела фаз и меньше толщина диффузионного слоя.

Следовательно, перемешивание раствора и дробление вещества способствует увеличению скорости растворения твердых веществ в жидкостях (см. § 48). Допустим, что на поверхности раздела фаз протекает химическая реакция (без катализатора или на поверхности твердого катализатора). Каждый химический процесс характеризуется

присущим ему механизмом протекания и определенным числом последовательных стадий.

Гетерогенный химический процесс подразделяется на следующие стадии:

- 1) диффузия частиц исходных веществ к поверхности раздела фаз (к реакционной зоне или к поверхности катализатора);
- 2) активированная адсорбция частиц исходных веществ в пограничном слое;
- 3) химическая реакция в этом слое;
- 4) десорбция продуктов реакции, образовавшихся в пограничном слое;
- 5) диффузия продуктов реакции из реакционной зоны в глубь одной из фаз.

Стадии 1, 5 называются *диффузионными*, а стадии 2, 3, 4 — *кинетическими*.

Кинетические стадии, как правило, являются лимитирующими, (т. е. протекающими медленнее процесса диффузии) при низких температурах (*кинетическая область процесса*). Характерными особенностями процессов в этом случае являются: а) любой порядок реакции; б) резкая зависимость скорости протекания процесса от температуры; в) зависимость скорости реакции от величины поверхности раздела фаз; г) независимость скорости процесса от условий, влияющих на скорость диффузии, например от разности концентраций, плотностей или давлений в различных частях системы. Последний признак является основным показателем того, что процесс находится в кинетической области.

При повышении температуры скорость диффузии растет медленнее, чем скорость химической реакции, и поэтому лимитирующими будут диффузионные стадии (*диффузионная область гетерогенного процесса*). Основными признаками процессов, находящихся в диффузионной области, являются: а) первый порядок реакции (наиболее важный экспериментальный признак); б) слабая зависимость скорости процесса от температуры; в) незначительное влияние на скорость процесса величины поверхности раздела фаз; г) резкое влияние условий, воздействующих на скорость диффузии.

В диффузионной области скорость гетерогенных каталитических реакций зависит от пористости катализатора и от скорости движения газов над ним. В кинетической области эти факторы не играют существенной роли.

Важное значение диффузионные стадии имеют при горении твердого топлива. Воспламенение топлива связано с переходом реакции окисления из кинетической области в диффузионную, когда теплоотдача в окружающее пространство происходит медленнее, чем химическая реакция окисления.

На переход гетерогенных процессов из одной области в другую влияют следующие факторы: температура, давление, скорость и характер движения жидкости или газа, степень раздробления и пористость твердой фазы и др. Повышение температуры при постоянстве других факторов способствует переходу процесса в диффузионную область,

а понижение температуры — в кинетическую. Увеличение давления благоприятствует переходу гетерогенного процесса, протекающего с участием газов в диффузионную область, а понижение давления — в кинетическую. Изменяя условия и установив, в какой области находится процесс, можно выявить лимитирующую стадию (область) процесса. Это позволит затем рационально управлять протеканием данного гетерогенного процесса.

74. Цепные реакции

В химии известно большое число реакций, к которым неприменимы обычные законы кинетики (например, закон действия масс). К ним относятся фотохимические реакции, протекающие под действием квантов света, газовые реакции горения и окисления, процессы введения галоидов в состав органических молекул, реакции крекинга, полимеризации, окисление Na_2SO_3 , разложение перекиси водорода в растворах и многие другие.

Все эти реакции протекают по особому *цепному механизму*, поэтому и получили название *цепных реакций*. По цепному механизму происходит также распад ядер тяжелых элементов (U, Pu) при облучении их нейтронами. Цепные реакции имеют ряд характерных особенностей:

1. Реакции эти проявляют исключительно большую чувствительность к следам катализаторов как положительных, так и отрицательных (ингибиторов). Например, окисление кислородом совершенно сухих газов (H_2 , CO) не происходит, но введение уже ничтожного количества водяных паров обеспечивает нормальную скорость процесса. Смесь $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ в темноте при комнатной температуре не реагирует, но добавка небольшого количества паров натрия вызывает бурную реакцию. Скорость окисления водного раствора сульфита натрия заметно возрастает уже при содержании 10^{-14} г меди в 1 см^3 . Создается впечатление, что одна молекула катализатора одновременно влияет на множество элементарных актов реакции. Однако это не так. Увеличение скорости реакции связано с возникновением и развитием *цепей*.

2. Скорость цепных реакций зависит от геометрической формы и материала сосуда, в котором они протекают. Так, например, в узких трубках они протекают медленнее, чем в широких. Цепные реакции замедляются стенками сосуда и вообще могут прекратиться, если реакционный сосуд заполнить осколками стекла, кварца, фарфора и другими твердыми материалами. Иногда стенки сосуда ускоряют процесс.

3. Цепные реакции окисления газов имеют *нижний* и *верхний* пределы давлений (концентраций), ниже и выше которых эти реакции не идут или протекают медленно. В границах же давлений от нижнего до верхнего пределов наблюдается воспламенение или взрыв.

Все эти особенности хорошо объясняются *цепным механизмом* развития реакций, в изучении которого большая роль принадлежит советскому физико-химику Н. Н. Семенову и английскому ученому

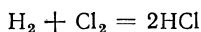
С. Н. Хиншельвуду. За выдающиеся заслуги в области изучения цепных реакций в 1956 г. этим ученым была присуждена Нобелевская премия. Важные работы по изучению цепного механизма выполнялись советскими учеными В. Н. Кондратьевым, Н. М. Эмануэлем, А. Н. Терениным и др. Теоретическим и экспериментальным изучением цепных реакций полимеризации успешно занимались советские ученые В. А. Каргин, С. С. Медведев и др.

Сущность цепного механизма реакции заключается том, что одна активная частица (свободный радикал или атом), прореагировав, дает начало новой активной частице. Процесс не ограничивается одним элементарным актом, а может повторяться много раз, вызывая большое число (*цепь*) превращений неактивных молекул. Таким образом, активация только одной молекулы влечет за собой появление десятков и даже сотен тысяч молекул продукта. Так происходит до тех пор, пока цепь не оборвется за счет какого-либо побочного процесса, выводящего из реакционной смеси активные частицы, или же пока цепь не достигнет стенок сосуда.

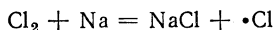
Всякая реакция, протекающая по цепному механизму, имеет 3 стадии:

- 1) зарождение цепей (процесс, приводящий к возникновению в реакционной смеси активных частиц);
- 2) развитие цепей (неразветвленных или разветвленных);
- 3) обрыв цепей.

Рассмотрим реакцию

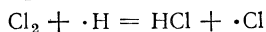


В данном случае вследствие образования цепей активация одной молекулы хлора ведет к образованию сотен тысяч молекул хлористого водорода (вместо двух молекул при обычном механизме реакции). Зарождение цепей происходит в результате образования в реакционной смеси свободных атомов хлора. Это может произойти при действии квантов света или за счет введения *инициатора*, например паров металлического натрия (катализатором натрия не является, так как к концу реакции он не восстанавливается в первоначальном виде). Реакции, зарождающие цепь:



При этом образуются активные частицы — атомы, имеющие свободные валентности (один неспаренный электрон).

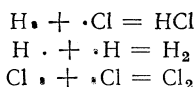
Энергия активации атомов, имеющих свободные валентности, мала, и поэтому они легко вступают в реакции с образованием цепей, состоящих из множества звеньев, каждое из которых — молекула HCl :



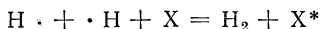
Цепи при этом не разветвляются, либо при каждом элементарном акте вступает в реакцию один одновалентный атом и образуется

также один одновалентный атом. Никакого увеличения числа свободных валентностей, а следовательно, и возникновения новых цепей при этом не происходит. Присутствие в реакционной смеси свободных атомов было подтверждено спектральным анализом.

Обрыву цепей способствуют двойные соударения активных атомов на стенке:



или тройные соударения их с молекулами реагирующих веществ (или примесей) в объеме:

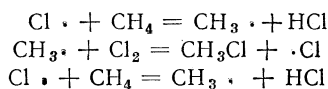


где X^* — молекула одного из реагирующих веществ или примесей, уводящая избыточную энергию.

Введение в реакционную смесь инертного газа (He , Ne , N_2) способствует увеличению числа тройных соударений и обрыву цепей.

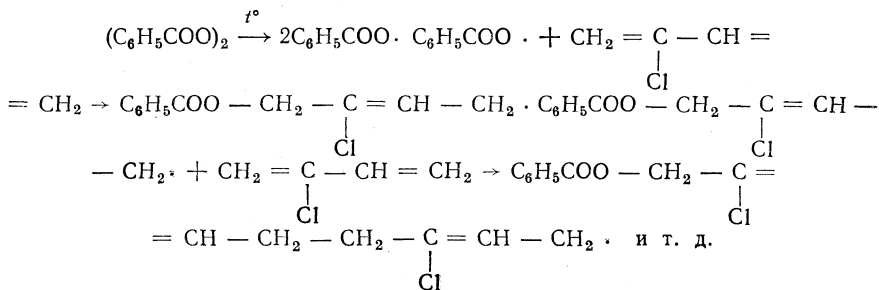
При малых давлениях (концентрациях) цепи вследствие диффузии быстро достигают стенок и обрываются на них. При больших давлениях и концентрациях веществ увеличиваются число тройных соударений и обрыв цепей в объеме. Этим объясняется существование *нижнего и верхнего пределов давлений (концентраций)*, ниже и выше которых не создаются благоприятные условия для развития цепей и не наблюдается вспышка или взрыв.

В ряде случаев в развитии цепей принимают участие *свободные радикалы*. Их удается обнаружить в массе реагирующих веществ. Например, хлорирование метана происходит следующим образом:



и т. д., где $\text{CH}_3 \cdot$ — свободный метильный радикал, обладающий большой активностью (содержит одиночный неспаренный электрон).

Образование свободных радикалов часто наблюдается при *полимеризации*. В качестве инициаторов цепного процесса полимеризации вводят вещества, легко дающие при нагревании свободные радикалы. К таким веществам относятся перекись водорода, перекись ацетила, перекись бензоила и др. Рассмотрим процесс полимеризации хлоропрена под влиянием инициатора — перекиси бензоила:



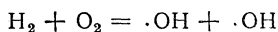
Так образуются длинные молекулы высокополимеров, состоящие из множества звеньев (молекул мономера). Они могут быть различной длины. Поэтому в случае высокополимерных соединений можно говорить лишь о средней молекулярной массе вещества.

В рассмотренных выше случаях наблюдается образование *вещественных (материальных)* цепей (т. е. цепей, развивающихся через атомы или радикалы, которые могут быть и не возбужденными). В отдельных реакциях не исключена возможность развития так называемых *энергетических* цепей, при которых от одной молекулы к другой передается избыточная энергия возбуждения.

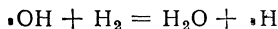
Цепи, возникающие в результате реакции, часто разветвляются. При этом образуется все большее количество активных частиц, дающих начало развитию новых цепей. Если разветвление цепей идет быстро, то реакция в отличие от простой цепной протекает короткое время с самоускорением и заканчивается взрывом или вспышкой.

В настоящее время хорошо изучен разветвляющийся процесс горения водорода, который обычно записывается в виде простого химического уравнения $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Однако указанное химическое уравнение отражает только начало и конец реакции, механизм же процесса чрезвычайно сложен. Он доказан экспериментально и подтвержден теоретическими расчетами, главным образом, в трудах советских ученых. Процесс протекает в несколько стадий.

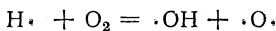
Изредка в системе происходит реакция между молекулами водорода и кислорода с образованием двух свободных радикалов $\cdot\text{OH}$ (наличие $\cdot\text{OH}$ доказано спектральным методом):



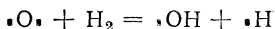
Радикалы $\cdot\text{OH}$ весьма реакционноспособны, легко реагируют с молекулой H_2 :



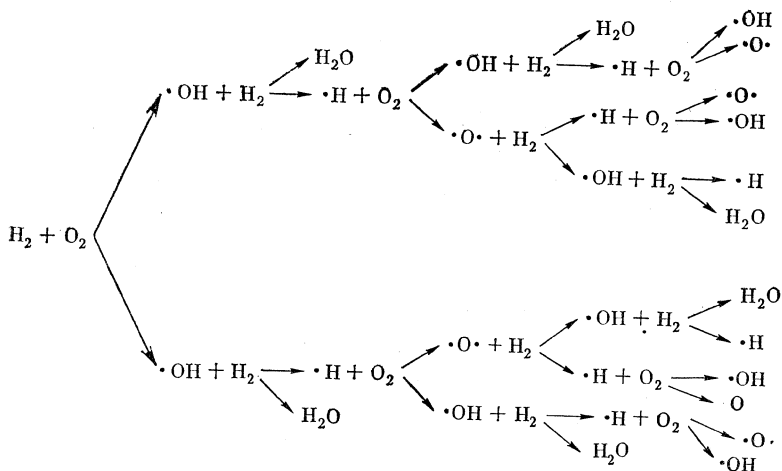
Атом водорода, реагируя с молекулой кислорода, вызывает увеличение числа свободных валентностей (вместо одной их становится три):



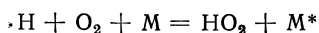
Атом кислорода быстро вступает в реакцию с молекулой водорода:



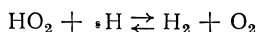
Таким образом, количество активных групп $\cdot\text{OH}$ будет непрерывно возрастать, что способствует развитию новых цепей и более быстрому переходу исходных веществ (H_2 и O_2) в воду; нередко это сопровождается воспламенением и взрывом. Схематично разветвленный процесс горения водорода можно изобразить так:



Наряду с разветвлением цепей происходит также их обрыв. При цепном процессе горения водорода цепи могут обрываться в результате тройных соударений в объеме:



При этом образуется малоактивный радикал HO_2 (M — молекула постороннего вещества или одного из реагирующих веществ). Радикал HO_2 затем гибнет на стенках или в результате реакции:



На стенках сосуда происходят двойные соударения $\cdot H + \cdot H = H_2$, также обрывающие цепь.

Если вероятность обрыва велика, то разветвление не заходит далеко, реакция течет медленно. Это наблюдается при низких давлениях (обрыв цепей на стенках). С ростом давления обрыв цепей затрудняется, и цепи разветвляются сильно (бурное течение реакции). При достижении верхнего предела давления разветвление цепей снова затрудняется (усиливается обрыв цепей в объеме за счет тройных соударений). Нижний предел давлений зависит от формы сосуда. Верхний предел от этого не зависит, но на него сильно влияют примеси посторонних веществ.

Разветвленным цепным процессом, протекающим бурно и оканчивающимся взрывом, является расщепление ядер тяжелых элементов (${}_{235}^{92}U$, Pu и др.) под действием нейтронов.

Помимо цепного механизма горения и взрыва, при котором самоускорение реакции вызывается прогрессирующим развитием реакционных цепей, разработана также теория теплового взрыва. В основе явления теплового взрыва лежит влияние температуры на скорость экзотермической химической реакции. С повышением температуры скорость реакции увеличивается, а следовательно, растет и количество

выделенного тепла. Если теплоотдача в окружающее пространство не поспевает за теплообразованием, то реагирующая смесь разогревается сама. Этот процесс идет с ускорением, так как повышение температуры еще больше ускоряет реакцию, а это в свою очередь, увеличивает теплообразование. Скорость реакции быстро прогрессирует, одновременно возрастает разогрев и происходит воспламенение и даже взрыв.

Температура, при которой нарушается тепловое равновесие и начинается саморазогревание, называется *температурой самовоспламенения*. Количественные выводы теории теплового и цепного самовоспламенений имеют большое значение для расчета производств, связанных с процессами окисления и горения. Теория теплового взрыва и самовоспламенения была разработана в качественной форме Вант-Гоффом в 1883 г. Математическую обработку этой теории дал Н. Н. Семенов в 1928 г. Установлено, что при взрыве развиваются разветвляющиеся цепи и имеют место явления, наблюдаемые при тепловом самовоспламенении.

На практике часто приходится тормозить протекание химических процессов введением в реакционную смесь специальных веществ замедлителей, называемых *ингибиторами*. Так, например, добавление гидрохинона к акролеину в соотношении 1 : 10 000 (вес. ч.) полностью подавляет процесс окисления последнего, что позволяет получать акролеин ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$) в промышленных масштабах. Ингибиторами процессов полимеризации являются фенолы, сера, хинон, танин, соли меди и другие вещества.

Для предотвращения детонации, наблюдаемой в поршневых двигателях внутреннего сгорания с искровым зажиганием и характеризующейся необычно высокой скоростью распространения пламени и возникновением ударных волн, к моторному топливу добавляют ингибиторы — *антидетонаторы*, например тетраэтилсвинец $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, пентакарбонил железа $\text{Fe}(\text{CO})_5$, тетраметилсвинец $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и др.

Замедлители процессов в некоторых случаях выполняют роль отрицательных катализаторов. Чаще всего тормозящее действие замедлителей сводится к взаимодействию радикалов, ведущих цепь, с молекулами ингибитора с образованием малоактивных радикалов, что приводит в конечном итоге к обрыву цепей.

Вопросы для повторения

1. Чем измеряется скорость реакции? Какие факторы влияют на ее величину?
2. Какова классификация реакций, принятая в химической кинетике?
3. Сформулируйте основные положения теории активации молекул. Что называется энергией активации?
4. Что называется катализом и катализатором? Как классифицируют каталитические реакции? Назовите химические производства, основанные на проведении каталитических реакций.
5. В чем особенность каталитических реакций? Что такое активаторы и каталитические «яды»?
6. Что называется гомогенным катализом? Автокатализом? (Приведите примеры.)

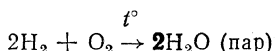
7. Что такое адсорбция и каковы характерные особенности этого процесса?
8. Охарактеризуйте процесс адсорбции на границе жидкость—газ, жидкость I — жидкость II (несмешивающаяся с жидкостью I).
9. Какие факторы влияют на процесс адсорбции газообразных и растворенных веществ поверхностью твердого адсорбента?
10. Приведите уравнения и графики изотермы адсорбции Фрейндлиха и Лэнгмюра.
11. В чем особенность ионной адсорбции? Что такое иониты?
12. Приведите примеры практического использования адсорбционных процессов. В чем сущность хроматографического метода анализа?
13. Охарактеризуйте гетерогенный (контактный) катализ. Сформулируйте основные положения адсорбционной и мультиплетной теории гетерогенного катализа.
14. В чем особенность кинетики протекания процессов в однокомпонентных гетерогенных системах?
15. Охарактеризуйте стадии гетерогенного химического процесса. Каковы признаки процессов, находящихся в кинетической и диффузионной областях?
16. Каковы особенности протекания цепных реакций? Приведите примеры реакций, протекающих по цепному механизму.
17. На конкретном примере покажите основные стадии цепного процесса. Каким образом можно тормозить химические процессы?

Глава VII

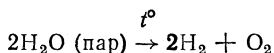
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

75. Обратимость химических реакций. Признаки химического равновесия

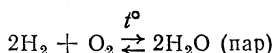
Теоретически все химические реакции в большей или меньшей степени *обратимы*, т. е. могут в одних и тех же условиях протекать в противоположных направлениях. Обратимость реакций была доказана на следующем опыте: смесь газов H_2 и O_2 пропускали через раскаленную железную трубку; при этом образовывалось некоторое количество водяных паров по реакции



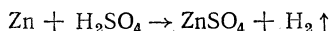
При пропускании же водяных паров через ту же трубку наблюдалось частичное разложение воды на водород и кислород:



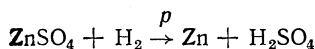
Следовательно, реакция между водородом и кислородом обратима:



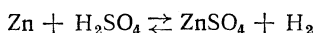
Реакция взаимодействия цинка с серной кислотой протекает легко с выделением водорода:



В 1865 г. Н. Н. Бекетов доказал, что водород под давлением способен вытеснять металлы из различных солей, а также из оксидов щелочных металлов. Например, в закрытом сосуде возможна реакция



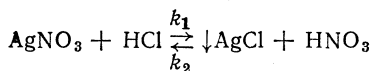
Следовательно, взаимодействие Zn с H_2SO_4 в закрытом сосуде протекает обратимо:



По мере накопления водорода в реакционном сосуде и роста его давления будет усиливаться обратная реакция.

Реакции, сопровождающиеся образованием труднорастворимых осадков, являются *практически необратимыми*, так как при этом скорость обратного процесса и концентрации исходных веществ настолько малы, что не поддаются практическому измерению.

Реакция



практически необратима. В данном случае $k_1 \gg k_2$. Процесс преимущественно протекает в сторону образования труднорастворимого осадка AgCl.

Обратимые реакции никогда не доходят до конца, т. е. до полного исчезновения исходных веществ и превращения их в продукты.

Пределом протекания обратимых реакций при заданных условиях является достижение состояния *химического равновесия*.

Истинное химическое равновесие характеризуется следующими общими признаками.

1. В момент равновесия скорости прямой и обратной реакций равны, а концентрации всех участвующих веществ, достигнув определенных значений, остаются неизменными как угодно долго при постоянных внешних условиях.

2. Химическое равновесие подвижно. Даже незначительное изменение внешних условий (температуры, давления, концентраций веществ) приводит к нарушению и сдвигу равновесия в ту или иную сторону. Через некоторое время устанавливается новое равновесие, отвечающее изменению внешних условий.

3. К одному и тому же состоянию химического равновесия можно подойти с двух сторон, осуществляя процесс слева направо или же справа налево.

Например, в случае обратимой реакции $A + B \rightleftharpoons C + D$ можно вначале в качестве исходных веществ взять A и B. В результате реакции получаются продукты C и D. Обозначим равновесные концентрации всех веществ c_A, c_B, c_C, c_D .

Затем используют в качестве исходных веществ C и D. Взаимодействие их приводит к образованию A и B. Равновесные концентрации в этом случае будут c'_A, c'_B, c'_C, c'_D .

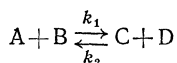
Для одних и тех же условий равновесные концентрации соответствующих веществ как в первом, так и во втором случаях будут одинаковы (т. е. будет достигнуто одинаковое состояние равновесия): $c_A = c'_A, c_B = c'_B, c_C = c'_C, c_D = c'_D$.

4. В момент достижения равновесия запас свободной энергии системы является минимальным, а энтропия — максимальной. Переход равновесного состояния в неравновесное всегда сопровождается увеличением свободной энергии и понижением устойчивости системы (см. § 32).

Постоянство состава еще не является признаком истинного равновесия. Так, например, смесь N_2 , H_2 и NH_3 при комнатной температуре длительно сохраняет неизменным свой состав. Но это ложное равновесие, так как в системе при этих условиях отсутствует химическое взаимодействие.

76. Константа химического равновесия

Рассмотрим обратимую химическую реакцию, протекающую в однородной среде:



В начальный момент концентрации веществ А и В будут максимальными и в соответствии с законом действия масс скорость реакции будет наибольшей: $v_{\text{прям}} = k_1 c_A c_B$.

Так как концентрации c_A и c_B во времени непрерывно уменьшаются, то скорость прямой реакции с течением времени будет убывать. Скорость обратной реакции в начальный момент равна нулю, поскольку в реакционной смеси еще не появились продукты реакции С и D. По мере накопления этих веществ скорость обратной реакции будет постепенно увеличиваться: $v_{\text{обр}} = k_2 c_C c_D$.

Через некоторый момент времени τ_1 от начала опыта скорости прямой и обратной реакций станут равными. Наступит химическое равновесие. Изменение скоростей прямой и обратной реакций во времени показаны на рис. 68.

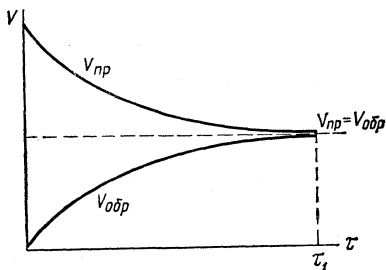


Рис. 68. Изменение скорости прямой и обратной реакций во времени

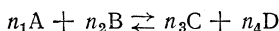
Так как при равновесии $v_{\text{прям}} = v_{\text{обр}}$, то можно записать, что $k_1 c_A c_B = k_2 c_C c_D$ или $\frac{c_C c_D}{c_A c_B} = \frac{k_1}{k_2}$. Отношение двух постоянных k_1 и k_2 есть величина постоянная (K), называемая *константой химического равновесия* $k_1/k_2 = K$. Следовательно,

$$\frac{c_C c_D}{c_A c_B} = K, \quad (189)$$

т. е. для момента химического равновесия отношение произведения равновесных (мольных) концентраций продуктов к произведению равновесных (мольных) концентраций исходных веществ есть величина постоянная при постоянной температуре.

Константа равновесия показывает, во сколько раз константа скорости прямой реакции (k_1) больше (или меньше) константы скорости обратной реакции (k_2). Она зависит от природы реагирующих веществ и от изменения температуры, но не зависит от концентрации реаги-

рующих веществ. Как бы ни изменились концентрации, в момент равновесия их соотношение всегда постоянно и численно равно константе равновесия реакции K . Для обратимой реакции общего вида



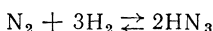
где n_1, n_2, n_3, n_4 — числа молей реагирующих веществ, уравнение (189) записывается так:

$$\frac{c_C^{n_3} c_D^{n_4}}{c_A^{n_1} c_B^{n_2}} = K_c. \quad (190)$$

Индекс c обозначает, что константа равновесия должна быть рассчитана по равновесным (мольным) концентрациям реагирующих веществ. У газовых реакций при вычислении констант равновесия удобно пользоваться величинами парциальных давлений газов в равновесной газовой смеси, которые в свою очередь пропорциональны равновесным концентрациям соответствующих веществ. В данном случае константу равновесия пишут с индексом p (K_p). Для приведенной выше реакции при условии, что все реагирующие вещества являются газами, можно написать

$$K_p = \frac{p_C^{n_3} p_D^{n_4}}{p_A^{n_1} p_B^{n_2}}. \quad (191)$$

Применим соотношения (190) и (191) для реакции синтеза аммиака:



Парциальные давления каждого из газов равновесной смеси можно определить, используя уравнение состояния идеального газа:

$$p_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{v} RT = c_{NH_3} RT;$$

$$p_{N_2} = c_{N_2} RT; \quad p_{H_2} = c_{H_2} RT,$$

где $c_{NH_3}, c_{N_2}, c_{H_2}$ — концентрации газов, моль/л.

Подставим значения парциальных давлений газов в уравнение (191) для K_p :

$$K_p = \frac{c_{NH_3}^2 (RT)^2}{c_{N_2} (RT) c_{H_2}^3 (RT)^3} = \frac{c_{NH_3}^2}{c_{N_2} c_{H_2}^3} (RT)^{2-1-3} = K_c (RT)^{-2}.$$

В общем случае для любой газовой реакции связь между K_p и K_c выражается формулой

$$K_p = K_c (RT)^{\Sigma n}, \quad (192)$$

где Σn представляет собой алгебраическую сумму числа молей газов, участвующих в реакции.

При вычислении Σn количество молей газов, образующихся в результате реакции, берут со знаком плюс, а число молей, вступающих в реакцию, — со знаком минус, т. е.

$$\Sigma n = n_3 + n_4 - n_1 - n_2.$$

В частном случае, если изменений числа молей газов при реакции не наблюдается ($\Sigma n = 0$), $K_p = K_c$, т. е. обе константы численно совпадают (например, для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$).

Уравнение (192) позволяет вычислять K_p реакции, если известно K_c , или наоборот.

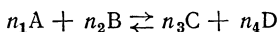
Константы равновесия реакций либо находят опытным путем, определяя состав равновесных смесей, либо их рассчитывают теоретически по формулам, которые будут рассмотрены в дальнейшем. Знание констант равновесия обратимых реакций позволяет рассчитывать состав равновесных смесей при заданных условиях (температуре, давлении, определенной исходной концентрации реагирующих веществ).

77. Понятие о химическом сродстве веществ. Уравнения изотермы химической реакции

Под термином сродство понимают способность веществ вступать в химическое взаимодействие друг с другом. Химическое сродство у различных веществ различно и зависит от ряда факторов: природы реагирующих веществ, концентрации (или давления), температуры. Так, например, фтор легко вступает в реакцию с водородом при низких температурах даже в темноте, в то время как азот в этих же условиях с водородом не реагирует. Следовательно, сродство у водорода к фтору и азоту неодинаково. Водород при малых давлениях не вытесняет металлы из растворов солей; при высоких давлениях такое вытеснение возможно (работы Н. Н. Бекетова). Газы гремучей смеси (2 объема водорода и 1 объем кислорода) при комнатной температуре не реагируют друг с другом. Если нагреть смесь, хотя бы в одном слое, до 700°C , процесс взаимодействия протекает бурно, со взрывом.

Химическое сродство веществ непосредственно измерить нельзя. В середине XIX в. М. Бергто и Ю. Томсен в качестве меры химического сродства предложили считать тепловой эффект реакции. По их мнению, чем больше теплоты выделяется при реакции, тем больше способность веществ к взаимодействию, т. е. химическое сродство. Однако русский ученый А. Л. Потылицын и голландский физико-химик Вант-Гофф показали, что это утверждение неверно, противоречит факту самопроизвольного протекания многочисленных эндотермических процессов и справедливо только при абсолютном нуле. Применяв второе начало термодинамики к химическим процессам, Вант-Гофф пришел к выводу, что реакции идут самопроизвольно не в сторону выделения теплоты, а в направлении уменьшения свободной энергии системы. Таким образом, не тепловой эффект, а изменение величин термодинамических потенциалов ΔF и ΔG системы могут характеризовать химическое сродство веществ (см. § 33).

Для термодинамически обратимой реакции общего вида



изменение термодинамических потенциалов и химическое сродство при $T = \text{const}$ подсчитывают, используя соотношения, выведенные Вант-Гоффом и названные *уравнениями изотермы химической реакции*:

$$\Delta F_T = RT \left(\ln \frac{c_C^{n_3} c_D^{n_4}}{c_A^{n_1} c_B^{n_2}} - \ln K_c \right), \quad (193)$$

$$\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{p_C^{n_3} p_D^{n_4}}{p_A^{n_1} p_B^{n_2}} - \ln K_p \right), \quad (194)$$

где K_c и K_p — константы равновесия реакции при абсолютной температуре T , при которой проводится процесс. c_A, c_B, c_C и c_D — равновесные или свободные (т. е. произвольно заданные) концентрации реагирующих веществ; p_A, p_B, p_C, p_D — неравновесные (свободные) парциальные давления химически взаимодействующих газов; R — молярная газовая постоянная.

Уравнения (193) и (194) можно применять для разбавленных растворов и смесей идеальных газов. Эти уравнения дают возможность определить, в каком направлении и до какого предела, т. е. до какого состояния равновесия, может протекать реакция при заданных условиях (температуре, давлении и концентрации веществ). При помощи этих уравнений можно также определить, какими должны быть температура и состав исходной реакционной смеси, чтобы реакция протекала в нужном направлении и в требуемой степени. Знак минус перед ΔF_T и ΔG_T указывает на возможность самопроизвольного протекания прямой реакции; знак плюс свидетельствует о том, что при заданных условиях самопроизвольно реакция может протекать только в обратном направлении. Если $\Delta F_T = 0$ и $\Delta G_T = 0$, то система достигла состояния равновесия.

Для сопоставления величин химического сродства у различных реакций при одной и той же температуре используют величины стандартного химического сродства, когда концентрации и давления исходных веществ и продуктов равны единице:

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_c; \quad -\Delta F_T^0 = RT \ln K_c \quad (195)$$

или
$$-\Delta F_T^0 = 2,303RT \lg K_c^* \quad (196)$$

При самопроизвольном протекании изохорно-изотермического химического процесса в результате убыли величины изохорного потенциала система совершает некоторую полезную работу A_v (см. § 32), т. е. $-\Delta F_T^0 = A_v$. Тогда уравнение (195) можно записать и так:

$$A_v = RT \ln K_c. \quad (197)$$

* Концентрации веществ выражены в кмоль/м³ (моль/л).

Убыль величины изобарного потенциала рассчитывают по формуле

$$\Delta G_T^0 = 2,303 \Delta n RT \lg 1,0133 \cdot 10^5 - 2,303 RT \lg K_p^*, \quad (198)$$

где Δn — изменение числа молей газообразных веществ в реакции, равное алгебраической сумме $\Delta n = n_3 + n_4 - n_1 - n_2$. По уравнениям (196) и (198) можно вычислять константы химического равновесия K_c и K_p реакции, предварительно определив на основе табличных значений ΔG_{298}^0 и ΔF_{298}^0 реагирующих веществ, применив закон Гесса (см. § 25). ΔG_{298}^0 можно также рассчитать по табличным значениям Δi_{298}^0 и абсолютным величинам энтропии реагирующих веществ (S_{298}^0):

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta i_{298}^0 - \frac{T \Delta S_{298}^0}{1000}. \quad (199)$$

Подставив значение ΔG_{298}^0 в (198), можно вычислить величину K_p реакции для стандартной температуры (25° С) и нормального давления (101 325 Н/м²).

78. Факторы, влияющие на равновесие. Принцип Ле-Шателье

Как уже указывалось, обратимые реакции сами по себе не могут протекать до конца, давая стопроцентный выход продуктов. Во многих случаях равновесие наступает быстро, в самом начале реакции, когда исходных веществ вступает в реакцию совсем мало и выход продуктов оказывается незначительным. Создается впечатление, что эти реакции невозможно реализовать на практике. Однако, используя такое свойство обратимых равновесных систем как подвижность, воздействием различных внешних факторов можно добиваться смещения равновесия в нужном направлении и в достаточной степени для обеспечения хорошего выхода продуктов. Смещение (сдвиг) химического равновесия можно осуществлять изменением концентрации (давления) реагирующих веществ и температуры. Катализаторы не смещают химическое равновесие. Понижая энергию активации прямой реакции и обратной, катализатор в одинаковой степени повышает скорость обеих реакций. Вследствие этого гораздо быстрее достигается состояние равновесия, но нарушения его не происходит.

Качественный ответ на вопрос, в каком направлении смещается равновесие той или иной обратимой химической реакции при изменении внешних условий, дает *принцип Ле-Шателье*: *если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя температуру, давление или концентрацию реагирующих веществ, то равновесие смещается в том направлении, при котором эффект произведенного воздействия уменьшается.*

Рассмотрим влияние концентрации реагирующих веществ на реакцию $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$. В соответствии с принципом Ле-Ша-

* Парциальные давления выражены в Н/м² или в Па.

телье увеличение концентрации CO и H_2O усилит прямой процесс, способствующий в свою очередь уменьшению концентрации этих веществ и появлению дополнительных количеств CO_2 и H_2 , т. е. равновесие реакции сместится слева направо. Через некоторое время устанавливается новое состояние равновесия с измененным составом реакционной смеси, однако соотношение концентраций при неизменной температуре будет прежним, численно равным константе равновесия при данной температуре:

$$K_c = \frac{c_{\text{CO}_2} c_{\text{H}_2}}{c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Сдвиг равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ вправо можно также осуществить, если из равновесной смеси увести некоторое количество CO_2 (например, связывая газ щелочью). Понижение концентрации CO_2 приведет к усилению прямой реакции, в результате которой в реакционной смеси снова будет появляться CO_2 , а также новые дополнительные количества водорода. Следовательно, в условиях равновесия концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой. Изменение любой из них ведет к соответствующему изменению концентраций всех остальных реагирующих веществ. Численное значение константы равновесия при этом остается прежним (если температура постоянна). Аналогичная зависимость наблюдается также при изменении парциальных давлений газов, участвующих в обратимой химической реакции.

Итак, для осуществления сдвига равновесия слева направо необходимо увеличить концентрации (парциальные давления) исходных веществ или же уменьшить концентрацию (парциальное давление) одного из продуктов, связывая, например, его химически. Наоборот, увеличение концентраций (парциальных давлений) продуктов реакции или увод одного из исходных веществ приводит к смещению равновесия справа налево.

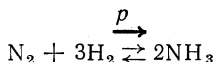
Рассмотрим влияние температуры и давления на примере обратимой реакции синтеза аммиака:



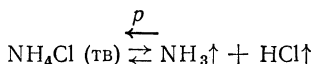
В соответствии с принципом Ле-Шателье повышение температуры должно усиливать процесс, идущий с поглощением теплоты (и, следовательно, с понижением температуры). В данном случае прямая реакция экзотермична; обратная реакция (распад аммиака) идет с поглощением теплоты (92 кДж на каждые 2 моля аммиака). Следовательно, при подведении теплоты смещение равновесия реакции синтеза аммиака будет происходить справа налево.

На основании сказанного можно сделать общий вывод: все экзотермические реакции невыгодно проводить при нагревании, так как при этом смещение равновесия будет происходить в сторону усиления обратной (эндотермической) реакции. Такие процессы необходимо осуществлять при непрерывном отводе выделяющейся при реакции теплоты. Проведению эндотермических процессов, наоборот, благоприятствует подведение теплоты (сдвиг в прямом направлении).

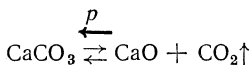
Давление смещает равновесие только в реакциях между газами, сопровождающихся изменением числа молей реагирующих газов. Давление не оказывает никакого влияния, например, на равновесие: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, поскольку число молей газов до и после реакции не изменяется. Руководствуясь принципом Ле-Шателье, можно сказать, что с повышением давления будут более интенсивно протекать реакции, сопровождающиеся уменьшением числа молей газов. При этом увеличение давления приведет к уменьшению числа молей газа и общего числа молекул. В результате давление в системе понизится, т. е. будет протекать процесс, ослабляющий внешнее воздействие:



Итак, повышение давления в данном случае вызовет смещение равновесия в прямом направлении (в сторону большего выхода продукта). Эту особенность обратимых реакций с участием газов, сопровождающихся уменьшением числа молей, используют на практике. Так, например, все производственные установки по синтезу аммиака работают при повышенном давлении, что обеспечивает довольно хороший выход аммиака. Наоборот, реакции, сопровождающиеся увеличением числа молей газов, необходимо проводить, создавая разрежение (вакуум) в системе. Примером подобной реакции является термическое разложение хлорида аммония:



В открытом сосуде разложение NH_4Cl при прокаливании практически идет до конца, так как образующиеся газы (NH_3 и HCl) уходят из сферы реакции в воздух. В закрытом сосуде по мере накопления газов наблюдается повышение давления. Это вызовет постепенное смещение равновесия справа налево с образованием кристаллов NH_4Cl . Таким образом, хлористый аммоний при нагревании в закрытом сосуде полностью не разложится. Аналогичные явления наблюдаются при обжиге известняка:



79. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изохоры и изобары реакции

Зависимость константы равновесия, а следовательно, и состава равновесных смесей от температуры можно вывести на основе первого и второго законов термодинамики. Применим уравнения (110) и (113) для малой разности температур $T_1 - T_2 = \Delta T$. В этом случае совершаемая работа также будет малой: $\Delta A = Q_1 - Q_2$

$$\frac{\Delta A}{Q} = \frac{\Delta T}{T}.$$

Переходя к бесконечно малым величинам, можно записать, что $\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$, откуда $Q = T \frac{dA}{dT}$. Полученное выражение подставим в уравнение первого закона термодинамики (79)

$$\Delta U + A = T \frac{dA}{dT}. \quad (200)$$

Это соотношение, связывающее первый и второй законы термодинамики, называется *уравнением Гиббса—Гельмгольца*.

Согласно (197) работа самопроизвольно протекающего изохорно-изотермического химического процесса равна $A_v = RT \ln K_c$. Дифференцируем это уравнение по T :

$$\frac{dA_v}{dT} = R \ln K_c + RT \frac{d \ln K_c}{dT}.$$

Подставив в уравнение (200) значения A_v и $\frac{dA_v}{dT}$, получим

$$\Delta U + RT \ln K_c = RT \ln K_c + RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT}$$

или $\Delta U = RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT}$, откуда $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$. Но $\Delta U = -\bar{Q}_v$, следовательно,

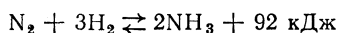
$$\frac{d \ln K_c}{dT} = -\frac{\bar{Q}_v}{RT^2}. \quad (201)$$

Данное уравнение было выведено Вант-Гоффом в 1884 г. Оно устанавливает зависимость константы равновесия от температуры при известном изохорном тепловом эффекте реакции. Соотношение (201) называется *уравнением изохоры химической реакции* и применяется для характеристики процессов, протекающих при постоянном объеме.

Для процессов при постоянном давлении можно вывести аналогичное уравнение зависимости константы равновесия K_p от температуры при известном изобарном тепловом эффекте (*уравнение изобары реакции*):

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2}. \quad (202)$$

Уравнение изобары реакции относится как к гомогенным, так и к гетерогенным реакциям и широко применяется при расчетах химических равновесий. Уравнения изохоры и изобары химической реакции позволяют количественно охарактеризовать смещение равновесий при изменении температуры, в то время как принцип Ле-Шателье дает только качественную характеристику сдвига равновесия. Применим уравнение (202) для реакции синтеза аммиака:



Так как тепловой эффект прямой реакции положителен ($\bar{Q}_p > 0$), то на основе уравнения (202) можно записать, что $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$, т. е. константа равновесия K_p данной реакции уменьшается с ростом температуры. Согласно (191) $K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^3}$. Уменьшение K_p с ростом температуры связано с понижением парциального давления NH_3 в реакционной смеси. Следовательно, с увеличением температуры усиливается обратная реакция (распад NH_3) и равновесие смещается справа налево. К такому же выводу приходят, применяя принцип Ле-Шателье.

Для определения, в каком направлении произошло смещение равновесия той или иной обратимой реакции при изменении температуры и какова степень сдвига, сначала вычисляют при новой (измененной) температуре K_c или K_p , используя уравнения (201) или (202). Затем по величине константы рассчитывают содержание каждого вещества в равновесной смеси при заданной температуре. Сопоставив этот состав с первоначальным (до изменения температуры), решают вопрос, в каком направлении и как сильно сместилось равновесие реакции при заданном изменении температуры.

Для практического использования дифференциальные уравнения (201) и (202) интегрируют. Если интервал температур невелик или если реакция не сопровождается существенным изменением теплоемкости системы, то тепловые эффекты \bar{Q}_v и \bar{Q}_p можно принять независимыми от температуры. Тогда интегрирование дает линейные уравнения

$$\ln K_c = \frac{\bar{Q}_v}{RT} + C_1, \quad (203)$$

$$\ln K_p = \frac{\bar{Q}_p}{RT} + C_2, \quad (204)$$

где C_1 и C_2 — постоянные интегрирования.

Следовательно, график зависимости $\ln K$ от обратной температуры может быть построен всего по двум значениям K , измеренным при двух различных температурах. Величина \bar{Q} при этом определяется по углу наклона прямой к оси абсцисс. На рис. 69 в координатах $\lg K - 1/T$ изображена зависимость константы равновесия реакции $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ от температуры. Таким образом, определение величин K при заданных температурах можно производить как графически, так и аналитически.

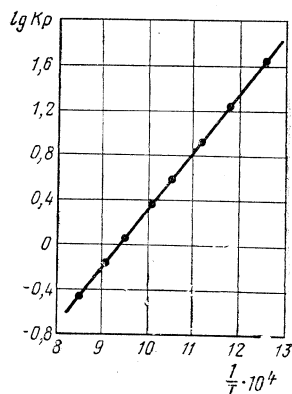


Рис. 69. График зависимости $\lg K$ от $1/T$ для реакции $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$

Подставляя в уравнения (203), (204) известные для какой-либо температуры величины констант равновесия K_c , K_p и тепловых эффектов \bar{Q}_v , \bar{Q}_p , можно вычислить постоянные C_1 и C_2 . Затем уже вычисляют K_p и K_c при других температурах или же определяют температуру, при которой константа равновесия достигнет заданного значения.

Часто для подсчета констант равновесия пользуются более удобными формулами, полученными при интегрировании в узких пределах температур:

$$2,303 \lg \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\bar{Q}_v}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (205)$$

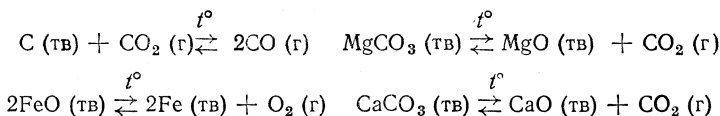
$$2,303 \lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\bar{Q}_p}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (206)$$

Эти уравнения позволяют непосредственно рассчитывать константы равновесия (K_{c_2} , K_{p_2}) при заданной температуре T_2 , если известны их значения при другой температуре T_1 и тепловые эффекты \bar{Q}_v и \bar{Q}_p . Можно также по двум значениям констант при двух близких температурах определить тепловой эффект реакции.

Интегрирование дифференциальных уравнений изохоры и изобары с учетом температурной зависимости тепловых эффектов (см. закон Кирхгофа, § 26) сложно и рассматриваться не будет.

80. Равновесия в гетерогенных системах

До сих пор рассматривались закономерности химического равновесия в гомогенных, или однородных, системах. Равновесные состояния часто наблюдаются и в гетерогенных (неоднородных) системах. В качестве примеров обратимых гетерогенных процессов можно привести важные в практическом отношении реакции:

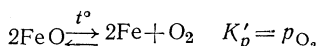


Рассмотрим подробнее гетерогенную реакцию термической диссоциации карбоната кальция при нагревании в закрытом сосуде. Применение закона действия масс к гетерогенным системам возможно лишь при известных допущениях. Считают, что твердые вещества CaO и CaCO_3 , хотя и в незначительной степени, все же способны переходить в пар, причем для данной температуры давление насыщенных паров p_{CaO} и p_{CaCO_3} является постоянной величиной. С учетом только газообразных веществ и их равновесных парциальных давлений закон действия масс можно написать в виде $K_p = \frac{p_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}}$. При

$t = \text{const} \quad \frac{p_{\text{CaO}}}{p_{\text{CaCO}_3}} = \text{const}'$, тогда $K_p = \text{const}' p_{\text{CO}_2}$. Заменив $K_p/\text{const}' = K'_p$, получим $K'_p = p_{\text{CO}_2}$.

Следовательно, каждой заданной температуре соответствует лишь одно строго определенное равновесное парциальное давление CO_2 , которое называется *давлением диссоциации* (или *упругостью диссоциации*).

Аналогичная зависимость наблюдается также при термической диссоциации окислов и вообще во всех случаях, когда при реакции образуется один моль газообразного вещества. Например, для реакции



В общем случае при вычислении констант равновесия гетерогенных реакций необходимо учитывать только парциальные давления газообразных веществ, взяв их в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, стоящему перед данным веществом в уравнении химической реакции. Например, для реакции $\text{FeO} + \text{CO} \xrightleftharpoons{t^\circ} \text{Fe} + \text{CO}_2$

$K'_p = p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$, а для реакции $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{t^\circ} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$

$$K'_p = p_{\text{H}_2}^4/p_{\text{H}_2\text{O}}^4.$$

Реакции термической диссоциации оксидов и карбонатов хорошо изучены. Они играют важную роль в металлургических процессах. Для практики представляет большой интерес температура, при которой упругость диссоциации карбоната (или оксида) становится равной величине внешнего (нормального) атмосферного давления. Ее называют *температурой разложения*. Ниже этой температуры под атмосферным давлением разложение указанных веществ почти не наблюдается. При достижении температуры разложения начинается интенсивный процесс диссоциации карбоната или оксида во всех слоях (наблюдается своеобразное кипение твердого вещества, аналогичное бурному испарению жидкости со всех ее слоев в момент достижения температуры кипения).

Для CaCO_3 температура разложения равна 880°C , для MgCO_3 она равна $\approx 600^\circ \text{C}$. Чем выше температура разложения, тем прочнее данное соединение. Температуры разложения карбонатов приходится учитывать при проведении обжига известняка, доломита, магнезита с целью получения извести, магнезии, диоксида углерода и других веществ.

Количественный расчет зависимости давления диссоциации карбонатов или оксидов металлов от температуры можно производить с помощью уравнения изобары; при этом вместо констант равновесия в уравнение (206) подставляют равные им значения упругостей диссоциации веществ p_1 и p_2 при температурах T_1 и T_2 :

$$2,303 \lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\bar{Q}_p}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (207)$$

где \bar{Q}_p — тепловой эффект термической диссоциации оксида или карбоната. У таких веществ он незначительно изменяется с температурой.

81. Методы управления химическими процессами

Химическая кинетика, учение о катализе и закономерностях протекания обратимых химических реакций имеют большое прикладное значение в современной химической технологии. Известно, что всякое вещество в процессе производства претерпевает то или иное изменение. Это изменение может быть физическим, в результате которого вещество меняет только свои физические свойства (форму, растворимость и т. п.), или же химическим, в результате которого наблюдаются глубокие изменения химического состава вещества и его свойств. Как те, так и другие изменения протекают по вполне определенным законам, которые изучаются физикой, химией, физической химией, термодинамикой, гидравликой и др.

Ни одна заводская установка или даже отдельный агрегат ее не могут быть сооружены без подробного технoхимического расчета всего процесса производства или той его части, которая непосредственно связана с конструируемым аппаратом. Чтобы сделать такой расчет, необходимо сначала в лабораторных условиях, а затем на полужаводской установке тщательно образом изучить физико-химические процессы, лежащие в основе будущего производства. При этом устанавливаются наиболее благоприятные (*оптимальные*) условия ведения процесса (температура, давление), определяется время контактирования реагирующих веществ с катализатором, подсчитываются материальный и тепловой балансы производственного цикла, выход продуктов и полупродуктов и другие показатели. По полученным опытным и расчетным данным проектируется производственная установка и вырабатывается необходимый технологический режим.

Сложной в теоретическом отношении и чрезвычайно важной для практики оказалась *проблема связывания атмосферного азота*. В настоящее время, благодаря большому количеству проведенных исследований работ, эта проблема успешно решена, главным образом, осуществлением реакции промышленного синтеза аммиака из азота и водорода: $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 92 \text{ кДж}$. Эта реакция обратима, протекает с уменьшением объема и выделением теплоты, поэтому соединению водорода с азотом должны благоприятствовать низкие температуры и высокие давления.

Однако при низких температурах скорость взаимодействия газов ничтожно мала. Повышение температуры ускоряет процесс, но одновременно смещает равновесие влево, и выход аммиака понижается. Опытным путем был определен равновесный выход аммиака в зависимости от давления при разных температурах. Для производственных целей реакцию проводят при температурах не ниже 400—500° С, при этом для получения в смеси 20—40% аммиака требуется давление в несколько сот атмосфер. Катализатором служит железо (с добав-

ками оксидов алюминия и калия), обладающее достаточной активностью при 500—550° С.

Отрицательное влияние на скорость процесса оказывают содержащиеся в газе вредные примеси, понижающие активность катализатора (сероводород, оксид углерода, пары воды и др.). Удаление этих вредных примесей из азото-водородной смеси является обязательным при синтезе аммиака. Помимо температуры, давления, природы катализатора на процесс образования аммиака весьма существенное влияние оказывает продолжительность нахождения газов в зоне контактирования, измеряемая объемной скоростью (числом объемов азото-водородной смеси, проходящей через один объем катализатора в час). В настоящее время работают с большими объемными скоростями (25—50 тыс. и выше). Так, умелым, научно обоснованным подбором факторов, воздействующих на протекание химической реакции, удалось осуществить трудную, казалось бы невозможную для реализации в больших производственных масштабах реакцию синтеза аммиака. Данная реакция является основным звеном в развитии одной из важнейших отраслей химической промышленности — азотно-туковой. Дешевый и доступный аммиак дает возможность получать из него в больших количествах азотные удобрения, необходимые для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, а также азотную кислоту, широко используемую в химической промышленности (в производстве пластических масс, фото- и кинопленки, нитролаков, искусственного волокна, взрывчатых веществ и других ценных продуктов).

Вопросы для повторения

1. Какие реакции называют обратимыми? Практически необратимыми? Приведите примеры.
2. Каковы признаки истинного химического равновесия?
3. Что называется константой химического равновесия? Каким соотношением связаны K_p и K_c ?
4. Что называется химическим сродством веществ? Какие факторы влияют на его величину?
5. Напишите уравнения изотермы химической реакции. В каких расчетах они используются?
6. Каким образом можно нарушить (сместить) химическое равновесие?
7. Сформулируйте принцип Ле-Шателье и покажите справедливость его на конкретных примерах.
8. Напишите уравнения изохоры и изобары химической реакции. В каких случаях используются эти уравнения?
9. Как вычисляют константу химического равновесия в случае обратимых гетерогенных реакций?
10. Что называется температурой разложения оксида (карбоната)? По какой формуле можно рассчитать эту температуру?

Глава VIII

ЭЛЕКТРОХИМИЯ



А. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ

82. Проводники первого и второго рода

Электрохимия — раздел физической химии, занимающийся изучением закономерностей взаимных превращений электрической и химической энергии. Электрохимия рассматривает электрическую проводимость растворов, работу гальванических элементов, процессы электролиза и имеет большое теоретическое и прикладное значение.

Важную роль в развитии электрохимии сыграли труды ряда зарубежных ученых — А. Вольты, М. Фарадея, В. Нернста, С. Аррениуса, В. Оствальда, Д. Даниэля, Ю. Эванса и др.

Немалая заслуга в этом принадлежит русским и советским ученым. Начало развитию электрохимии в России положили работы В. В. Петрова по электровосстановлению металлов из их оксидов (1803). В 1805 г. Т. Гротгус дал первое объяснение механизма электролиза. Б. Якоби предложил ряд конструкций химических источников тока и разработал метод гальванопластики (1837), что способствовало практическому использованию электролиза. Закономерности явления поляризации, впоследствии использованного для создания вторичных источников тока — аккумуляторов, были установлены в России Э. Х. Ленцем и А. С. Савельевым (1842—1845). На необходимость учета химического взаимодействия ионов с растворителем впервые указал русский химик И. А. Каблуков. Теория ионизации в неводных средах дана в работах И. А. Каблукова, П. И. Вальдена, В. А. Плотнокова и др.

Изучением электрокапиллярных явлений и строения двойного электрического слоя на границе металл — раствор занимался советский ученый А. Н. Фрумкин. Электрохимическая теория коррозии была развита в трудах Г. В. Акимова, В. А. Кистяковского и др.

По электрической проводимости тока все вещества делят на *проводники, полупроводники и изоляторы (диэлектрики)*. Различают проводники I и II рода. К *проводникам I рода* относятся все металлы и их сплавы, а также уголь и графит. Электрическая проводимость метал-

лических проводников обусловлена наличием в их кристаллических решетках свободных и слабо связанных электронов (*электронная проводимость*). Электрическая проводимость проводников I рода не сопровождается переносом вещества и не влечет за собой химического превращения материала, из которого сделан проводник. При повышении температуры электрическая проводимость металлов уменьшается, а сопротивление возрастает, так как упорядоченному движению электронов мешает усиливающееся тепловое движение частиц в кристаллической решетке.

К *проводникам II рода* относятся растворы и расплавы электролитов. В данном случае перенос электричества осуществляется ионами электролита (*ионная проводимость*), в результате чего наблюдается химическое разложение вещества. С повышением температуры электрическая проводимость проводников II рода увеличивается, так как при этом уменьшается вязкость среды, в которой перемещаются ионы, и увеличивается скорость передвижения ионов к электродам. Проводники II рода обладают намного меньшей проводимостью по сравнению с проводниками I рода, однако в электрохимии они играют важную роль. Основные электрохимические процессы протекают на границах раздела между проводниками I и II рода.

83. Удельная электрическая проводимость растворов и ее измерение

Электрической проводимостью называется способность веществ пропускать электрический ток под действием электрического напряжения. Электрическая проводимость — величина, обратная сопротивлению ($1/R$). За единицу электрической проводимости в Международной системе единиц (СИ) принят сименс (См). Сименс равен электрической проводимости проводника сопротивлением 1 Ом. Сопротивление проводника рассчитывают по формуле

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (208)$$

где l — длина проводника; S — площадь поперечного сечения; ρ — удельное сопротивление, т. е. сопротивление столбика вещества длиной 1 м при поперечном сечении 1 м².

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется *удельной электрической проводимостью* κ , См/м.

Из (208)

$$\begin{aligned} \rho &= R \frac{S}{l}; \quad \kappa = \frac{1}{\rho}; \\ \kappa &= \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}. \end{aligned} \quad (209)$$

Удельной электрической проводимостью проводников второго рода называется электрическая проводимость 1 м³ раствора, заключенного между платиновыми электродами с поверхностью 1 м², находящимися на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельную электрическую проводимость растворов определяют опыт-

ным путем. Для этого исследуемый раствор наливают в специальный стеклянный сосуд, в котором параллельно на расстоянии l друг от друга неподвижно впаяны платиновые пластинки площадью S , покрытые платиновой чернью. Отношение l/S для данного электролитического сосуда есть величина постоянная и называется *постоянной сосуда*. Если постоянная для данного сосуда известна, то, определив опытным

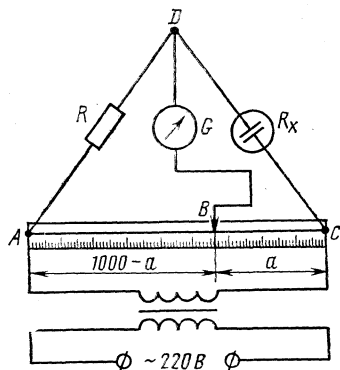


Рис. 70. Схема установки для определения электрической проводимости растворов

путем общее сопротивление раствора R , по уравнению (209) можно легко рассчитать удельную электрическую проводимость раствора.

Для определения l/S в сосуд наливают раствор вещества, удельная электрическая проводимость которого известна. Обычно используют 1 н., 0,1 н. или 0,01 н. растворы хлорида калия, для которых имеются табличные данные удельной электрической проводимости, измеренной при различных температурах. Определив опытным путем R_{KCl} взятого раствора хлорида калия и найдя значение κ раствора KCl по таблице, по уравнению (209) вычисляют постоянную сосуда:

$$l/S = \kappa_{KCl} R_{KCl}$$

Для нахождения общего сопротивления раствора пользуются электрической схемой моста сопротивлений с применением высокочастотного переменного тока (рис. 70).

При измерении электрической проводимости растворов электролитов постоянный ток не применяется, так как при этом будет протекать процесс электролиза, который в свою очередь вызовет уменьшение концентрации вещества, поляризацию электродов и падение проводимости. Установка для измерения электрической проводимости растворов питается переменным током с частотой более 1000 Гц, получаемым либо со вторичной обмотки катушки Румкорфа, либо от генератора звуковой частоты. Мост сопротивлений (контур ACD) состоит из электролитического сосуда с исследуемым раствором (R_x) известного сопротивления R (обычно используют магазин сопротивлений) и реохордной проволоки одинакового сечения длиной 1 м, натянутой на линейку с делениями. Вдоль реохордной проволоки, представляющей определенное сопротивление, передвигается подвижный контакт B . В боковом ответвлении DB помещен нуль-инструмент (телефон или гальванометр переменного тока G). Передвигая контакт B вдоль реохорда AC , находят такое положение, когда в ответвлении DB практически отсутствует ток (стрелка гальванометра при этом стоит на нуле или в телефоне звук имеет минимальную громкость). Это возможно только при условии, когда

$$\frac{\text{Сопротивление сосуда } R_x}{\text{Сопротивление отрезка проволоки длиной } a \text{ мм}} = \frac{\text{Сопротивление } R \text{ (известное)}}{\text{Сопротивление отрезка длиной } 1000 - a \text{ мм}}$$

Поскольку проволока однородна и имеет по всей длине одинаковое сечение, то сопротивления отрезков ее a и $1000-a$ будут прямо пропорциональны длинам, т. е.

$$\frac{R_x}{a} = \frac{R}{1000-a}, \text{ откуда}$$

$$R_x = R \frac{a}{1000-a}. \quad (210)$$

Определив таким образом R_x и зная постоянную сосуда l/S , вычисляют удельную электрическую проводимость раствора по формуле (209). Аналогично измеряют сопротивление раствора KCl известной концентрации R_{KCl} при определении постоянной электролитического сосуда l/S .

Измерения электрической проводимости растворов производят при постоянной температуре. С повышением температуры электрическая проводимость увеличивается примерно на 2% на каждый градус. Это связано с уменьшением вязкости среды и степени гидратации ионов, вследствие чего скорость перемещения ионов к электродам увеличивается и проводимость раствора растет. По мере разбавления концентрированных растворов электрическая проводимость их вначале растет, достигает при некоторой концентрации максимального значения, а затем начинает падать. Объясняется это тем, что в случае сильных электролитов в начальные периоды разбавления ослабевают межмолекулярные электрические взаимодействия и увеличивается скорость движения ионов — переносчиков электричества (разбавление при этом сказывается мало). При дальнейшем разбавлении в более сильной степени начинает проявляться общее уменьшение концентрации электролита. Поэтому кривые электрической проводимости, пройдя максимум, снижаются (рис. 71).

Из рис. 71 видно, что наибольшую электрическую проводимость имеют растворы сильных кислот и щелочей. Значительно меньше она у солей. Ничтожно малую величину электрической проводимости обнаруживают слабые электролиты, так как в их растворах содержится малое количество ионов.

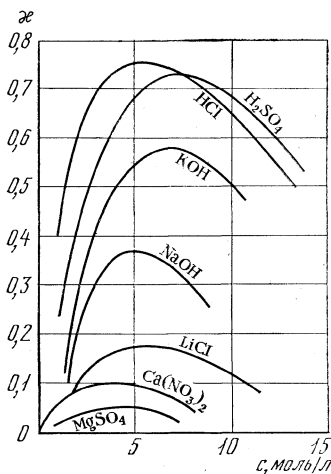


Рис. 71. Зависимость удельной электрической проводимости от разбавления (концентрации) растворов

84. Эквивалентная электрическая проводимость

Удельная электрическая проводимость κ зависит от многих факторов. Особенно сложна (и различна у разных электролитов) зависимость κ от концентрации (разбавления) раствора (см. рис. 71). Неоди-

наковый характер изменения κ от концентрации усложняет вычисления и не дает возможность получить сопоставимые результаты. Поэтому при изучении растворов чаще пользуются *эквивалентной электрической проводимостью* (λ), которую относят к 1 кг-экв вещества.

Найдем связь между удельной и эквивалентной электропроводностью раствора. Представим себе высокий с квадратным основанием призматический сосуд, у которого две противоположные стенки сделаны из платины, а две другие — стеклянные. Расстояние между стенками 1 м. К платиновым стенкам, служащим электродами, подведен электрический ток (рис. 72).

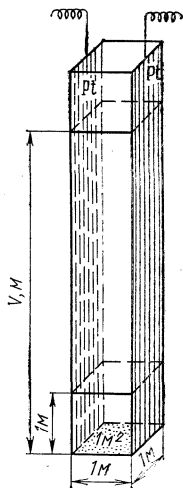


Рис. 72. Схематическое изображение взаимосвязи удельной и эквивалентной электрической проводимости

Возьмем раствор, содержащий m кг электролита в v м³ раствора. Нальем 1 м³ этого раствора в сосуд. Высота столба жидкости при этом будет 1 м, а площадь основания 1 м². Следовательно, электрическая проводимость такого объема будет представлять удельную электрическую проводимость κ . Если в тот же сосуд наливать 2; 5; 10 м³ и т. д. этого же раствора, то электрическая проводимость будет соответственно равна 2 κ , 5 κ , 10 κ и т. д., т. е. будет увеличиваться. Если же в данный сосуд поместить объем раствора V , в котором содержится 1 кг-экв электролита, то электрическая проводимость этого объема будет соответствовать эквивалентной (обозначается λ_v).

Итак, *эквивалентной электрической проводимостью называется проводимость столба раствора, содержащего 1 кг-экв электролита, заключенного между электродами, находящимися друг от друга на расстоянии 1 м.*

На рис. 72 показано, что эквивалентная электрическая проводимость будет в V раз больше удельной, т. е.

$$\lambda_v = \kappa V. \quad (211)$$

Число кубических метров раствора (V), в котором заключается 1 кг-экв растворенного электролита, называется *разведением раствора*.

Эквивалентная электрическая проводимость (λ_v) электролита равна его удельной электрической проводимости, умноженной на разведение раствора (м³/кг · экв). Размерность λ_v [См · м² · кг-экв⁻¹].

Разведение — величина, обратная концентрации раствора $V = 1/c$.

Соотношение (211) можно записать иначе:

$$\lambda_v = \kappa / c, \quad (212)$$

где c — концентрация, выраженная числом килограмм-эквивалентов вещества в 1 м³ раствора.

Эквивалентная электрическая проводимость, так же как и удельная, непрерывно увеличивается с ростом температуры.

Зависимость эквивалентной электрической проводимости от разбавления раствора гораздо проще, чем κ , и является однопипным у всех электролитов.

Ранее уже указывалось (см. § 50), что благодаря электростатическому влиянию ионов друг на друга эффективная концентрация ионов в растворе сильного электролита оказывается всегда меньшей, чем это соответствует стопроцентной диссоциации, а следовательно, и электрическая проводимость такого раствора будет меньшей, чем можно было бы ожидать при заданной концентрации.

По мере разбавления раствора расстояния между ионами увеличиваются, силы взаимодействия между ними уменьшаются, скорость перемещения ионов к электродам растет и одновременно увеличивается эквивалентная электрическая проводимость. Разбавление в данном случае не сказывается, так как всякий раз учитывается весь объем раствора, содержащий 1 кг-экв вещества, независимо от того, насколько разбавлен раствор. При бесконечно большом разбавлении влияние ионов друг на друга уже не сказывается и эквивалентная электрическая проводимость достигает своего наибольшего значения (λ_∞), которое уже при дальнейшем разбавлении изменяться не будет, т. е. $\lambda_v = \lambda_\infty = \text{const.}$ При всех же других (конечных) разбавлениях $\lambda_v < \lambda_\infty$.

Отношение λ_v/λ_∞ у сильных электролитов называется *коэффициентом электрической проводимости* f_λ :

$$f_\lambda = \lambda_v/\lambda_\infty. \quad (213)$$

Он показывает, во сколько раз действительное значение электрической проводимости меньше идеального. Отношение λ_v/λ_∞ иногда называют *кажушейся степенью диссоциации сильного электролита*.

У слабых электролитов это отношение характеризует *истинное значение степени диссоциации электролита в растворе*, т. е.

$$\alpha = \lambda_v/\lambda_\infty, \quad (214)$$

где λ_∞ — электрическая проводимость при бесконечно большом разбавлении раствора, когда электролит полностью диссоциирован на ионы.

Соотношение (214) было выведено С. Аррениусом и используется для измерения степени диссоциации электролита в растворе по величине λ_v , измеренной на опыте.

У слабых электролитов рост электрической проводимости при разбавлении вызывается увеличением степени диссоциации α и числа ионов при неизменной скорости их движения, в то время как у сильных электролитов число ионов в растворе остается постоянным, но увеличивается с разбавлением их подвижность. Практически, однако, почти безразлично, обусловлен ли рост электрической проводимости увеличением степени диссоциации или же уменьшением электростатического взаимодействия между ионами в силу понижения их концентрации.

Как показал Кольрауш, существует два типа кривых изменения эквивалентной электрической проводимости с разбавлением раствора.

У сильных электролитов (например, KCl) эквивалентная электрическая проводимость вначале возрастает, но при дальнейшем разбавлении раствора этот рост становится незначительным, приближаясь к некоторому пределу (λ_∞). У слабых электролитов (например, CH_3COOH) эквивалентная электрическая проводимость непрерывно возрастает при всех значениях концентраций, при которых еще возможно опытное определение. Предельные, максимально возможные и постоянные

Таблица 12

Изменение λ_v хлорида калия и уксусной кислоты при разбавлении (18° C)

c, кг-экв/м ³	V, м ³ /кг-экв	λ , см·м ² ·кг-экв ⁻¹	
		KCl	CH ₃ COOH
1	1	9,827	0,132*
0,1	10	11,203	0,46*
0,01	100	12,243	1,43*
0,001	1000	12,734	4,10*
0,0001	10000	12,907	10,70*
0,0000	∞	13,010	34,95**

* Найдено опытным путем.

** Вычислено теоретически.

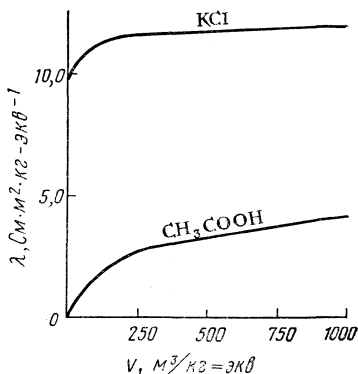


Рис. 73. Изменение эквивалентной электрической проводимости KCl и CH_3COOH с разбавлением растворов

ные значения эквивалентной электрической проводимости у таких электролитов вычисляются теоретически. Неодинаковое изменение эквивалентной электрической проводимости у сильных и слабых электролитов при разбавлении подтверждается данными табл. 12 и графически (рис. 73).

85. Скорость и подвижность ионов. Закон Кольрауша

Электрический ток в растворах электролитов переносится ионами (катионами и анионами). От скорости перемещения ионов к электродам зависит электрическая проводимость данного раствора. Скорость движения ионов зависит от их природы, природы растворителя, температуры и концентрации раствора. Скорости движения ионов чрезвычайно малы, они во много раз меньше скоростей движения молекул в газах. Так, например, абсолютная скорость движения иона водорода при 18° C составляет всего 0,0032 см/с, тогда как скорости газовых молекул выражаются сотнями метров в секунду.

Малые скорости движения объясняются, во-первых, тем, что ионы движутся в вязкой среде растворителя, хаотическое движение молекул которого оказывает сопротивление упорядоченному движению ионов к электродам. Во-вторых, на передвижение иона сказывается тормозящее влияние облака ионов противоположного знака, которым

окружен каждый ион в растворе. Кроме того, на скорость движения отрицательно влияет гидратация (сольватация) ионов. При этом вместо отдельных ионов в растворах передвигаются комплексы, содержащие большое количество молекул растворителя. (В расплавах электролитов этот фактор не проявляется.)

Скорости движения окрашенных ионов (например, Cu^{2+} , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.) можно определять по смещению цветной границы электролита за единицу времени при пропускании через раствор электрического тока. Очевидно, величина скорости движения ионов будет изменяться в зависимости от разности потенциалов, приложенной к электродам. Поэтому *абсолютными скоростями ионов* называются скорости их, выраженные в метрах в секунду, при разности потенциалов в 1 В на 1 м длины [размерность $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$].

Чаще всего скорости движения ионов вычисляют из значений электрической проводимости. Наибольшими величинами абсолютных скоростей обладают ионы водорода и гидроксильные ионы. Этим объясняется лучшая электрическая проводимость растворов сильных кислот и щелочей по сравнению с проводимостью растворов солей (см. рис. 71).

Если обозначить через $U_{\text{к}}$ — абсолютную скорость движения катионов электролита, а через $U_{\text{а}}$ — абсолютную скорость движения анионов его, то относительные скорости

$$n_{\text{к}} = \frac{U_{\text{к}}}{U_{\text{к}} + U_{\text{а}}} \text{ и } n_{\text{а}} = \frac{U_{\text{а}}}{U_{\text{к}} + U_{\text{а}}} \quad (215)$$

называются *числами переноса*.

Общее количество электричества, прошедшего через раствор, пропорционально сумме скоростей $U_{\text{к}} + U_{\text{а}}$. Числа переноса характеризуют долю электричества, переносимого к электродам катионами анионами,

$$n_{\text{к}} + n_{\text{а}} = 1. \quad (216)$$

Поскольку перенос электричества через раствор сопровождается изменением концентрации электролита в приэлектродных пространствах, то, измерив это изменение, можно определить числа переноса. И. Гитторфом было доказано, то при любом количестве прошедшего электричества

$$\Delta c_{\text{к}} / \Delta c_{\text{а}} = n_{\text{а}} / n_{\text{к}}, \quad (217)$$

где $\Delta c_{\text{к}}$ и $\Delta c_{\text{а}}$ — уменьшение концентраций вещества у катода и анода.

Его определяют опытным путем (например, титрованием). Составляя производные пропорции и учитывая (216), можно написать, что

$$\frac{\Delta c_{\text{а}}}{\Delta c_{\text{к}} + \Delta c_{\text{а}}} = n_{\text{к}} \text{ и } \frac{\Delta c_{\text{к}}}{\Delta c_{\text{к}} + \Delta c_{\text{а}}} = n_{\text{а}}. \quad (218)$$

При опытном определении чисел переноса достаточно найти аналитическим путем изменение концентрации лишь около одного из электродов, так как сумма $\Delta c_{\text{к}} + \Delta c_{\text{а}}$ в килограмм-эквивалентах равна количеству пропущенного электричества по показанию кулонометра, деленному на постоянную Фарадея: $F = 9,65 \cdot 10^7 \text{ Кл/кг-экв.}$

Из (215) следует, что число переноса данного иона зависит от скорости обоих ионов, т. е. оно различно для растворов разных электролитов. На число переноса влияют все те факторы, которые изменяют скорость движения ионов (концентрация, температура, природа растворителя), но действуют в данном случае слабее, чем на скорости, так как они приблизительно в одинаковой степени изменяют U_{κ} и U_{α} .

Для многовалентных ионов в выражения для чисел переноса (215) должны входить их скорости, деленные на заряд иона, так как, например, ион SO_4^{2-} переносит в два раза больше электричества, чем ион Cl^- при одинаковых их скоростях. Определив опытным путем числа переноса ионов данного электролита, из уравнения (215) можно вычислить абсолютные скорости движения катиона и аниона.

Вместо абсолютных скоростей ионов U_{κ} и U_{α} удобно пользоваться пропорциональными им величинами подвижностей l_{κ} и l_{α}

$$l_{\kappa} = F U_{\kappa}, l_{\alpha} = F U_{\alpha}, \quad (219)$$

Для многовалентных ионов подвижность относят к единице заряда и обозначают $l_{1/2}\text{Ca}^{2+}$, $l_{1/3}\text{Al}^{3+}$ и т. д.

Наибольшей подвижностью обладают ионы H^+ и OH^- (табл. 13).

С повышением температуры подвижность ионов сильно увеличивается, что объясняется уменьшением вязкости среды и степени гидратации ионов (табл. 14).

Таблица 13

Подвижность некоторых ионов
при 18° С

Катионы	$l_{\kappa},$ см·м²× ×кг·эков ⁻¹	Анионы	$l_{\alpha},$ см·м²× ×кг·эков ⁻¹
H^+	31,30	OH^-	17,40
K^+	6,45	Br^-	6,71
Na^+	4,33	I^-	6,61
Ag^+	5,40	NO_3^-	6,16
$1/2 \text{Cu}^{2+}$	4,55	$1/2 \text{SO}_4^{2-}$	6,79

Таблица 14

Подвижность ионов *
при различных температурах (° С)

Ионы	Подвижность ионов, см·м²·кг·эков ⁻¹		
	0	18	100
Na^+	2,11	4,33	15,20
K^+	4,06	6,45	19,80
Cl^-	4,16	6,53	20,80
NO_3^-	4,00	6,16	18,65

* При бесконечном разбавлении.

Скорость и подвижность ионов связаны определенным образом с размерами и массой ионов. В расплавах солей наблюдается уменьшение подвижности и электрической проводимости с увеличением размеров ионов. В водных растворах эта зависимость часто искажается вследствие неодинаковой степени гидратации ионов. Например, подвижность иона лития в водном растворе меньше подвижности Na^+ и других ионов щелочных металлов (высокая степень гидратации иона лития); в расплавах же его подвижность наибольшая по сравнению с Na^+ , K^+ и др., как и следует ожидать исходя из размеров указанных ионов. Подвижность ионов сильно зависит от природы

растворителя. Так, например, при бесконечно большом разбавлении подвижность иона водорода при 25° С в воде равна 35,0, в метиловом спирте — 14,3, в этиловом — 6,2 (сказывается влияние вязкости среды и неодинаковая степень сольватации ионов).

С увеличением концентрации растворов вследствие усиления тормозящего электростатического воздействия ионов друг на друга подвижность и электрическая проводимость уменьшаются (табл. 15). При этом также сказывается увеличение вязкости раствора.

Таблица 15

Влияние концентрации на подвижность ионов в воде при 25° С

Ион	Бесконечное разбавление*	0,01 н.	0,1 н.	1,0 н.
H ⁺ в HCl	34,98	33,99	32,53	28,0
K ⁺ в KCl	7,352	6,926	6,318	5,46
Cl ⁻ в HCl	7,634	7,206	6,598	5,22

* Подвижность ионов при бесконечном разбавлении находят экстраполяцией величин, измеренных для растворов с конечными концентрациями.

Как показал Ф. Кольрауш, эквивалентная электрическая проводимость электролитов при бесконечно большом разбавлении при постоянной температуре определяется только суммой эквивалентных электрических проводимостей (подвижностей) катиона и аниона (закон Кольрауша), т. е.

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{K}} + l_{\text{A}}. \quad (220)$$

Учитывая (219), можно также написать, что

$$\lambda_{\infty} = F (U_{\text{K}} + U_{\text{A}}), \quad (221)$$

где U_{K} и U_{A} — предельное значение абсолютных скоростей движения катиона и аниона при бесконечно больших разбавлениях.

Так как в бесконечно разбавленных растворах ионы не взаимодействуют и каждый ион движется независимо от других, то слагаемые (220) не зависят от природы второго иона. Например, подвижность иона калия одинакова в растворах KCl, KNO₃, K₂SO₄ и т. д. Это можно доказать, сопоставляя электрическую проводимость растворов (λ_{∞}) солей калия различных кислот в одном и том же растворителе при одной и той же температуре. При концентрациях выше 0,01—0,05 н. сказывается взаимодействие ионов, и закон Кольрауша перестает быть точным. К концентрированным растворам он неприменим совсем. Закон Кольрауша позволяет на основе табличных данных подвижностей ионов легко подсчитывать λ_{∞} . Например, при 25° С по данным табл. 15

$$\lambda_{\infty \text{ KCl}} = l_{\text{K}^+} + l_{\text{Cl}^-} = 7,352 + 7,634 = 14,986 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1}.$$

Найдя расчетным путем λ_{∞} раствора и определив на опыте эквивалентную электрическую проводимость при данном (конечном) разбавлении λ_v , по уравнению (214) можно вычислить значение истинной или кажущейся (для сильных электролитов) степени диссоциации электролита в растворе. Это наиболее употребительный и надежный метод определения степени диссоциации электролитов.

86. Механизм переноса электричества ионами

Перенос электричества осуществляется ионами: катионы переносят положительные заряды к катоду, а анионы — отрицательные заряды к аноду.

Объяснение механизма прохождения тока через раствор электролита было дано И. Гитторфом в 1853 г. после открытия законов электролиза Фарадеем. Как показал Гитторфф, в соответствии с законом Фарадея к электродам доставляются всегда одинаковые количества противоположных зарядов, несмотря на то, что катионы и анионы могут двигаться с различными скоростями. Схематическое движение

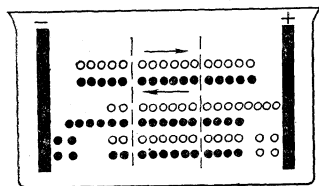


Рис. 74. Схема движения ионов при электролизе по Гитторфу:

○ — анионы; ● — катионы

ионов при электролизе (в виде цепочек), по Гитторфу, представлено на рис. 74. Пространство между электродами мысленно разделим на три части: катодное, среднее и анодное. Первоначальное распределение ионов показано верхними рядами кружков. Допустим, что оба иона одноваленты, но анионы движутся в три раза быстрее катионов. За то время, когда цепочка анионов переместится на три места вправо, цепочка катионов сместится лишь на одно место влево, как это показано

в средних горизонтальных рядах кружков. При этом в среднем пространстве количество ионов не изменится, в катодном же и анодном пространствах появится по четыре иона, заряды которых некомпенсированы ионами противоположного знака. Эти избыточные ионы разряжаются на электродах. Таким образом, несмотря на различие в скоростях движения катионов и анионов, разряжаются на электродах одинаковое количество ионов. Изменение же концентраций вещества в приэлектродных пространствах неодинаково. В катодном пространстве остается две пары, а в анодном — четыре пары ионов вместо первоначальных пяти пар ионов (см. два нижних ряда кружков).

Таким образом, можно сделать следующий вывод: убыль концентрации больше у того электрода, от которого уходит ион, обладающий большей скоростью. Количественная зависимость между скоростью движения иона и убылью концентрации выражается приведенным ранее соотношением (217):

$$\frac{\Delta c_K}{\Delta c_a} = \frac{n_a}{n_K} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta c_K}{\Delta c_a} = \frac{U_a}{U_K},$$

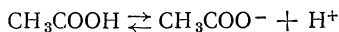
т. е. убыль концентрации у катода так относится к убыли концентрации у анода, как абсолютная скорость аниона к абсолютной скорости катиона. Чем больше скорость аниона, тем больше будет убыль вещества в катодном пространстве; чем меньше скорость катиона, тем меньше убыль вещества в анодном пространстве (рис. 74). С помощью своего метода Гитторфу удалось опровергнуть ошибочность существовавших представлений о том, что скорости противоположно заряжен-

ных ионов должны быть равными. Он также доказал, что числа переноса различны как у различных ионов, так и у одного и того же иона в различных соединениях. Например, ионом хлора в соляной кислоте переносится только 0,156 общего количества электричества, прошедшего через раствор, в то время как в NaCl той же концентрации — 0,637. Схема движения ионов, по Гитторфу (рис. 74), упрощена. На самом деле ионы находятся в состоянии хаотического движения и перемещаются в электрическом поле не цепочкой, а сложными путями, протискиваясь между молекулами растворителя. Часто в переносе электричества участвуют одни ионы, а разряжаются на электродах другие (например, при электролизе раствора Na_2SO_4 на электродах разряжаются ионы H^+ и OH^- , а перенос электричества осуществляется ионами Na^+ и SO_4^{2-}). Позже исследователями была внесена поправка на участие молекул растворителя в переносе электричества, что Гитторфом не принималось во внимание.

87. Закон разведения

Диссоциация слабых электролитов — обратимый процесс. При любой температуре в растворе слабого электролита в равновесии находятся катионы, анионы и недиссоциированные молекулы. Согласно теории электролитической диссоциации степень диссоциации α зависит от разбавления: при увеличении разбавления степень диссоциации увеличивается, при увеличении концентрации (уменьшении разбавления) она уменьшается, так как часть ионов снова соединяется с образованием недиссоциированных молекул. Для обратимого процесса электролитической диссоциации можно применить закон действия масс и выразить его в виде константы равновесия (190).

Допустим, что в растворе имеется слабый электролит, образующий при диссоциации два иона, например уксусная кислота:



Применим для данного обратимого процесса соотношение (190):

$$K = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad \text{или} \quad K = \frac{c_{\text{к}} c_{\text{а}}}{c_{\text{недисс. мол.}}}$$

Константа равновесия K в данном случае называется *константой диссоциации*. Для данного электролита, растворителя и температуры она имеет определенное значение. Константу диссоциации слабого электролита можно вычислить по электрической проводимости раствора.

Допустим, что a моль уксусной кислоты содержится в v л раствора; x моль распалось на ионы, вследствие чего образовалось x/v катионов и столько же анионов (г-ион/л). Концентрация недиссоциированных молекул равна $\frac{a-x}{v}$. Подставив концентрации ионов и молекул, най-

дем константу диссоциации уксусной кислоты $K^* = \frac{(x/v)(x/v)}{a-x}$ или

$$K^* = \frac{x^2}{(a-x)v}. \text{ Но}$$

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число растворенных молекул}} = \frac{x}{a};$$

откуда $x = \alpha a$.

Подставив значение x , получим

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot \frac{a}{v}.$$

Так как $a/v = c$, то

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}, \quad (222)$$

где c — концентрация, моль/л.

Учитывая (214), уравнение (222) можно записать так:

$$K = \frac{\lambda_v^2 c}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)}. \quad (223)$$

Введя вместо концентрации c разведение $V = 1/c$, получим

$$K = \frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)V} \quad (224)$$

Соотношения между степенью диссоциации и концентрацией электролита (222), а также между эквивалентной электрической проводимостью и концентрацией или разбавлением (223), (224) являются математическим выражением *закона разведения*. Суть этого закона заключается в следующем: с разбавлением раствора (уменьшением концентрации) увеличивается степень диссоциации слабого электролита и эквивалентная электрическая проводимость его, а константа диссоциации является постоянной величиной при данной температуре. Закон был экспериментально подтвержден постоянством константы, вычисленной по результатам определения электрической проводимости растворов различных концентраций, а также путем сопоставления величин проводимости, вычисленных по уравнению (224) и опытных.

Закон разбавления хорошо применим только к слабым бинарным электролитам (например, NH_4OH , HCN и др.). Электролиты, образующие при диссоциации три иона, показывают уже значительные отклонения от данного закона. Совершенно не подчиняются этому закону растворы сильных электролитов.

В соответствии с принципом смещения равновесий, с повышением температуры у большинства электролитов степень диссоциации растет (диссоциация, как правило, сопровождается поглощением теплоты). Вместе с этим возрастает и константа диссоциации.

88. Практическое применение электрической проводимости растворов. Кондуктометрическое титрование

Электрическую проводимость растворов, найденную экспериментально, часто используют при решении ряда важных теоретических и практических задач.

Ранее уже описывалась сущность определений степени диссоциации α и константы диссоциации K слабых электролитов измерением удельной электрической проводимости при заданной концентрации. Результаты определений этим методом оказываются гораздо более точными, чем при определении α по осмотическому давлению, ΔT_z , ΔT_k и другим показателям (см. § 50, 51, 52). По электрической проводимости удалось определить весьма малую степень диссоциации чистой воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Диссоциацию воды, как известно, приходится учитывать в процессах гидролиза и в ряде других случаев*.

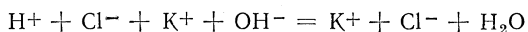
По измеренной электрической проводимости насыщенного раствора труднорастворимой соли можно вычислить растворимость этой соли и произведение растворимости. Электрическая проводимость является важным физическим свойством, на основе измерения которого при проведении физико-химического анализа можно делать заключение о характере взаимодействия компонентов в смесях различного состава.

Широкое применение в анализе получил один из физико-химических методов — *кондуктометрическое титрование*. Кондуктометрически, например, удобно определять щелочность и кислотность окрашенных и мутных сред, когда невозможно использовать обычные цветные индикаторы. По ходу титрования непрерывно измеряют электрическую проводимость раствора. Полученные данные изображают в виде графика в координатах: удельная электрическая проводимость — объем рабочего раствора.

Предположим, что при 25 °С кондуктометрическим методом необходимо определить содержание соляной кислоты в растворе, концентрация которого примерно составляет 0,1 н. Используя данные табл. 15, можно приблизительно подсчитать электрическую проводимость исходного раствора кислоты:

$$\lambda_{\text{HCl}} = 32,53 + 6,598 = 39,128 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1}.$$

По мере добавления из бюретки рабочего раствора КОН протекает реакция



в результате которой наиболее подвижные ионы H^+ связываются в слабо диссоциирующие молекулы воды, а в растворе взамен их накапливаются менее подвижные ионы K^+ ($l_{\text{K}^+} = 6,318$). По этой

* Количественной характеристикой электролитической диссоциации воды служит ионное произведение воды $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$. При 22° С $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$.

причине электрическая проводимость раствора при титровании постепенно уменьшается.

Наименьшая величина проводимости будет наблюдаться в точке эквивалентности и определится суммой подвижностей ионов соли:

$$l_{K+} + l_{Cl-} = 6,318 + 6,598 = 12,916 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг-экв}^{-1}.$$

За точкой эквивалентности в растворе появляется избыточное количество щелочи, содержащей ионы OH^- , которые обладают большой подвижностью ($l_{\text{OH}^-} = 19,83$). В результате этого электрическая проводимость раствора постепенно увеличивается. Таким образом,

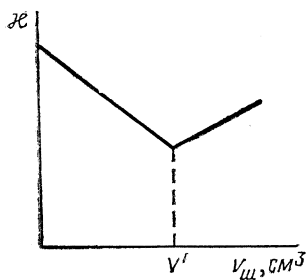


Рис. 75. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильной щелочью

минимальное значение проводимости раствора указывает на достижение точки эквивалентности. Построив график в координатах $x - V_{\text{щ}}$, проектируют минимальное значение x на ось объемов и находят объем щелочи, пошедший на титрование кислоты. Массу соляной кислоты в растворе вычисляют по формуле

$$m_{\text{HCl}} = T_{\text{кон/нсл}} V',$$

где $T_{\text{кон/нсл}}$ — титр рабочего раствора КОН, выраженный по определяемому веществу (HCl); V' — объем щелочи, соответствующий моменту эквивалентности.

График, характеризующий титрование сильной кислоты сильной щелочью, изображен на рис. 75. Аналогичный вид кривой кондуктометрического титрования наблюдается во всех случаях, когда более подвижный ион заменяется в ходе титрования менее подвижным (например, при титровании сильной щелочи сильной кислотой и в других случаях). Для того чтобы уменьшить влияние разбавления на электрическую проводимость исследуемого раствора, концентрация рабочего раствора должна быть примерно раз в десять больше, чем титруемого. Кондуктометрически можно определять содержание сильной и слабой кислот в растворе, раздельно находить количество галоидных ионов в их смеси. С применением индикаторов определяется только сумма этих веществ и ионов. При кондуктометрическом титровании смесей на кривых титрования появляется два или более изломов, соответствующих последовательному связыванию компонентов смесей.

Таким образом, возможности кондуктометрического титрования шире, чем индикаторного химического титрования. Преимущества безиндикаторного физико-химического метода анализа — кондуктометрического титрования перед химическим в том, что он более точен и объективен, так как основывается на показаниях чувствительных физических приборов.

Измерение электрической проводимости часто производят при определении содержания солей (например, в котельной воде, при сгущении молока и в ряде других случаев). На некоторых производствах

установки по измерению электрической проводимости в сочетании с автоматическими устройствами позволяют поддерживать постоянную концентрацию растворов, применяемых в тех или иных производственных процессах.

Б. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

89. Теория получения электрического тока в гальванических элементах

Гальваническим элементом называется прибор, в котором энергия протекающих химических реакций превращается непосредственно в электрическую. В простейшем случае гальванические элементы состоят из двух разных металлов, погруженных в растворы электролитов, причем основные процессы протекают на контакте проводников I и II рода. Гальванические элементы нашли широкое применение в качестве источников постоянного тока в промышленности, на транспорте, в военном деле, в лабораторной практике, в медицине и в других областях народного хозяйства и науки.

В гальванических элементах непрерывно протекают электронные окислительно-восстановительные процессы. В результате на электродах гальванического элемента поддерживается разность потенциалов, определяющая собой электродвижущую силу (э. д. с.) элемента. Для выяснения, каким образом химическая энергия в гальванических элементах превращается в электрическую, рассмотрим процессы, протекающие на отдельных электродах.

При погружении металла, например цинка, в воду ионы металла, входящие в кристаллическую решетку, под действием диполей воды отрываются и переходят в раствор. Происходит *поверхностное растворение металла*, отчего на цинковой пластинке остаются в избытке электроны, т. е. она зарядится отрицательно. Возникающий отрицательный заряд будет все в большей степени препятствовать уходу положительных ионов цинка в раствор. Наконец, растворение металла прекратится вообще, точнее между пластинкой и раствором установится динамическое равновесие, подобное равновесию в насыщенном растворе (скорость растворения металла станет равной скорости обратного стягивания положительных ионов цинка из раствора в решетку). Положительные ионы цинка, перешедшие в раствор в силу электростатического притяжения, располагаются в жидкости вблизи металлической поверхности в виде *двойного электрического слоя*. Одна часть этого слоя находится на поверхности пластинки, а вторая — в жидкости, прилегающей к ней. На границе металл — жидкость возникает равновесная разность потенциалов, называемая *электродным потенциалом*.

Растворимость зависит от природы металла и температуры. Для данного металла при данной температуре она постоянна. У различных металлов вследствие неодинаковой энергии связи атомов в кристаллической решетке и различной способности их катионов к гидратации поверхностное растворение протекает не в одинаковой степени,

а следовательно, и равновесные электродные потенциалы, возникающие на границе металл — жидкость, будут различными.

Аналогичные процессы наблюдаются и в том случае, если пластинку цинка погрузить в раствор какой-либо растворимой соли цинка. Однако при этом с пластинки в раствор перейдет меньшее количество ионов цинка, и равновесие установится быстрее при меньшей разности потенциалов на границе металл — раствор. Это связано с тем, что присутствующие в растворе ионы цинка будут способствовать сдвигу равновесия в сторону увеличения скорости осаждения ионов цинка из раствора на пластинку. Очевидно, при этом возможна такая концентрация раствора, при котором число катионов, выделяющихся с поверхности металла в прилегающий слой раствора, будет уравновешено числом катионов, осаждающихся на поверхности металла; тогда величина электродного потенциала станет равной нулю.

Химически активные (неблагородные) металлы (Mg, Al, Zn, Fe и др.) характеризуются большими величинами поверхностного растворения. При любых концентрациях их солей, которые можно получить практически, эти металлы всегда будут в большей или меньшей степени растворяться, а возникающие при этом электродные потенциалы будут отрицательными, т. е. $E < 0$.

Иными свойствами обладают химически малоактивные (благородные) металлы—Cu, Hg, Ag, Au, Pt и др. Величины поверхностного растворения их ничтожно малы. Поэтому даже при малых концентрациях солей этих металлов на границе металл—раствор будет преобладать обратный процесс — процесс осаждения положительных ионов металла из раствора на металлическую поверхность. Переход же ионов с пластинки в раствор наблюдается в незначительной степени. В результате этого все благородные металлы в растворах своих солей заряжаются положительно и имеют потенциал $E > 0$. Раствор, прилегающий к электроду, содержит избыток отрицательных ионов (анионов соли).

Для возникновения э. д. с. необходимо два электрода из различных металлов (гальваническая пара) погрузить в растворы солей тех же металлов и обеспечить контакт между электродами и растворами. Такая система и будет называться *гальваническим элементом*. Надо заметить, что лучше брать один металл неблагородный, а второй — благородный. При этом на границе каждого из электродов с раствором возникает *двойной электрический слой*, появляются значительные различия в величинах электродных потенциалов и соответственно довольно большая величина э. д.с.

Выяснению строения двойного электрического слоя на границе металл — раствор было посвящено большое количество работ. Первоначально считали, что *двойной электрический слой* имеет плоское строение. Он уподоблялся конденсатору, одна обкладка которого расположена на поверхности металла, а вторая — в слое прилегающей к электроду жидкости. Расстояние между обкладками равно молекулярному диаметру (Перрен). При этом учитывалось только проявление электростатических сил взаимодействия между зарядами противоположного знака (Г. Гельмгольц). В настоящее время установ-

лено, что слой ионов, располагающийся в жидкости, благодаря действию двух противоположно направленных сил (электростатического притяжения и теплового движения) имеет *диффузное строение*, т. е. он проникает в жидкость на некоторую глубину (рис. 76).

Двойной электрический слой состоит из двух частей: 1) неподвижного слоя *I*, т. е. слоя ионов, расположенных в пленке жидкости, смачивающей поверхность электрода. При перемещении жидкости относительно неподвижного электрода этот слой ионов не движется; 2) подвижного (диффузного) слоя *II*, перемещающегося вместе с жидкостью при ее движении. По мере удаления от поверхности в глубь жидкости плотность электрических зарядов в этом слое уменьшается.

Электродный потенциал *E* на границе металл — раствор является, таким образом, суммой двух слагаемых: потенциала ψ между пластинкой и неподвижным слоем ионов и потенциала ζ между неподвижным слоем ионов и подвижным, называемого *электрокинетическим потенциалом* или *дзета-потенциалом*:

$$E = \psi + \zeta.$$

ζ -Потенциал возникает при движении жидкости относительно твердой поверхности.

Изучение двойного электрического слоя имеет существенное значение для понимания таких практически важных процессов, как электролиз, электрохимические реакции в гальванических элементах, коагуляция коллоидов, флотация и др. В разработке современной теории строения двойного электрического слоя на границе твердая фаза — жидкость и методов его исследования ведущая роль принадлежит советским ученым, главным образом советскому электрохимику А. Н. Фрумкину и его школе.

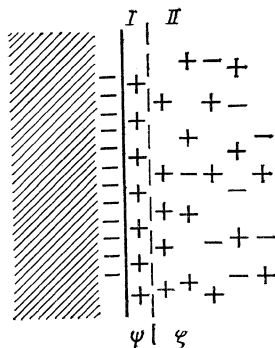
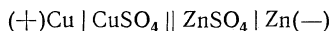


Рис. 76. Расположение ионов в двойном электрическом слое

90. Устройство и работа элемента Якоби—Даниэля. Элемент Вестона

Рассмотрим устройство и работу двух гальванических элементов — *элемента Якоби—Даниэля* и *элемента Вестона*. Элемент Якоби—Даниэля (рис. 77) состоит из цинкового и медного электродов, погруженных соответственно в растворы сульфата цинка и сульфата меди. Растворы солей разделены пористой перегородкой *тп*, через которую могут диффундировать ионы растворенных веществ. Форма записи этого элемента следующая:



Одной вертикальной чертой показана граница раздела между металлом и раствором соли, двумя чертами — граница раздела между растворами двух солей. Еще при разомкнутых электродах вследствие

протекания процессов, описанных в предыдущем параграфе, между электродами и растворами солей возникают равновесные потенциалы. Потенциал цинковой пластинки, благодаря появлению на ней избытка электронов, отрицателен ($E < 0$), а потенциал медной пластинки в результате осаждения на ней некоторого количества положительно заряженных ионов меди (Cu^{2+}) положителен ($E > 0$). Равновесие нарушается, если соединить металлическим проводником оба электрода.

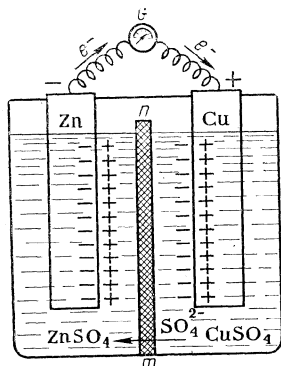
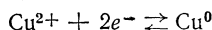


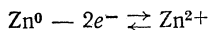
Рис. 77. Схема устройства гальванического элемента Якоби — Даниэля

При этом избыточные электроны с цинковой пластинки начнут переходить на медную, т. е. между цинком и медью во внешней цепи возникает электрический ток. Электроны, встречая на медном электроде положительно заряженные ионы меди, нейтрализуют их. Под влиянием факторов, постоянно действующих на границе металл — раствор соли того же металла (растворение металла и осаждение ионов металла из раствора на поверхности электрода), некоторое количество ионов цинка снова перейдет с цинковой пластинки в раствор ZnSO_4 , а на медном электроде произойдет осаждение из раствора CuSO_4 ионов меди, которые нейтрализуются пришедшими с цинковой пластинки электронами и т. д.

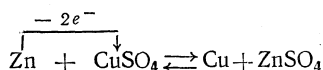
При работе гальванического элемента Якоби — Даниэля непрерывно протекают химические окислительно-восстановительные процессы: на медном электроде — процесс восстановления:



на цинковом — процесс окисления:



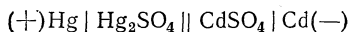
Оба эти процесса можно выразить суммарной реакцией



Внутренняя цепь в данном гальваническом элементе замыкается в результате перемещения через пористую перегородку mn ионов SO_4^{2-} навстречу ионам Zn^{2+} . Если периодически менять расходуемый при работе раствор CuSO_4 и подвергающийся растворению цинковый электрод, то практически от элемента Якоби — Даниэля можно получать ток продолжительное время.

Процессы при работе элемента Вестона подобны разобранным процессам, протекающим в элементе Якоби — Даниэля. Элемент Вестона (рис. 78) состоит из двух соединенных между собой пробирок M и N с впаянными внизу платиновыми проволочками. На дно колена M налита чистая ртуть, сверху которой находится паста, полученная путем растирания кристаллических солей Hg_2SO_4 и $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$

с насыщенным раствором сульфата кадмия и добавкой нескольких капель ртути. В колене *N* находится амальгама кадмия (1 вес. ч. кадмия и 7 вес. ч. ртути). Обе пробирки заполнены насыщенным раствором сульфата кадмия и содержат кристаллы $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$. Сокращенная формула данного элемента



Кадмий, содержащийся в амальгаме, более активный металл, чем ртуть. Поэтому при контакте с раствором соли амальгама кадмия вследствие перехода части ионов кадмия в раствор заряжается отрицательно, а раствор, к ней прилегающий, — положительно. На ртути из пасты осаждается некоторое количество ионов ртути, которые создают на ней положительный заряд. В пасте остается избыток отрицательных ионов SO_4^{2-} . При включении элемента в цепь электроны с амальгамы кадмия по проводнику переходят на ртуть и нейтрализуют осевшие на ней ионы ртути $2\text{Hg}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}^0$ (процесс восстановления). Такой процесс происходит на ртутном электроде в течение всей работы данного элемента. Образовавшиеся нейтральные атомы ртути при этом оседают на ртуть.

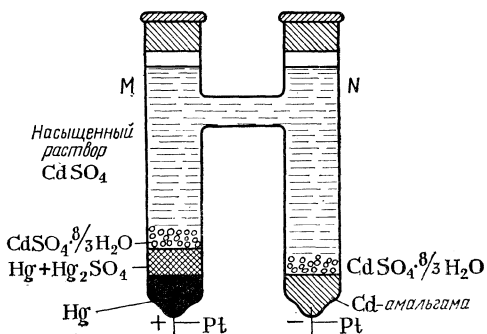
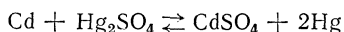


Рис. 78. Схема устройства гальванического элемента Вестона

Одновременно на другом электроде происходит процесс растворения кадмия $\text{Cd}^0 - 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$ (процесс окисления). Ионы SO_4^{2-} по поперечной трубке перемещаются из левого в правое отделение прибора: ионы Cd^{2+} движутся навстречу им. Указанные окислительно-восстановительные процессы и диффузия ионов вызывают появление э. д. с. Процессы в работающем элементе Вестона можно представить в виде уравнения химической реакции



Элемент Вестона не используется как источник тока, он является *нормальным элементом*. *Нормальными* называются такие элементы, которые обладают устойчивой и вполне определенной э. д. с., не изменяющейся во времени и мало зависящей от изменения температуры. Нормальные элементы используются в качестве эталонов при измерении э. д. с. других элементов. Всем этим требованиям отвечает элемент Вестона или, как его называют иначе, нормальный кадмиевый элемент. Его э. д. с. измерена точно: при 20°C $E_w = 1,0183 \text{ В}$.

Температурный коэффициент элемента Вестона очень мал. Элемент Вестона включают в цепь кратковременно и при малой силе тока. Недопустимы для него опрокидывание и короткое замыкание.

Элементы Якоби—Даниэля и Вестона являются *обратимыми* гальваническими элементами.

Если, например, включить внешнюю э. д. с., противоположно направленную по отношению к элементу Якоби—Даниэля, и произвольно менять ее величину, то можно наблюдать такие явления:

1) при равенстве обеих э. д. с. тока в цепи не будет и внутри элемента никаких электрохимических реакций не происходит;

2) при уменьшении внешней э. д. с. элемент начнет давать ток в результате протекания электрохимических реакций растворения цинка и осаждения ионов меди;

3) когда внешняя э. д. с. превысит э. д. с. элемента Якоби—Даниэля, то ток пойдет через элемент в обратном направлении и вызовет обратные электрохимические реакции: растворение меди и осаждение из раствора на цинковой пластинке ионов цинка.

Аналогичная картина будет наблюдаться при пропускании противоположно направленной внешней э. д. с. через элемент Вестона. Если же цинковый и медный электроды погрузить не в растворы их солей, а в разбавленный раствор серной кислоты, то образуется *необратимый* гальванический элемент. При работе этого элемента цинк переходит в раствор, а на медном электроде выделяется водород. При прохождении тока в обратном направлении медь в виде ионов переходит в раствор, а на цинковом электроде выделяется водород. Следовательно, приложение внешней э. д. с., действующей в обратном направлении, в необратимых гальванических элементах не возвращает систему в первоначальное состояние. На практике используют главным образом обратимые элементы, э. д. с. которых устойчива. В необратимых элементах э. д. с. быстро падает.

91. Электродные потенциалы и их измерение

Гальванический элемент состоит из двух электродов; каждый из них имеет свой собственный электрический потенциал, называемый *электродным потенциалом*.

При изучении количественной стороны явлений, наблюдаемых на границе металл — раствор, было установлено, что величина равновесного электродного потенциала $E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}$ зависит от природы металла, из которого приготовлен электрод, температуры и концентрации ионов металла в растворе соли. Зная эти величины, можно вычислить электродный потенциал по формуле (*уравнение Нернста*)

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln c, \quad (225)$$

где n — число электронов, которое теряет атом металла, превращаясь в ион Me^{n+} , или приобретает ион металла при восстановлении (равно валентности металла в данном соединении); R — молярная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(К · моль); T — абсолютная температура, К; F — постоянная Фарадея; c — концентрация ионов металла в данном растворе, г-ион/л; E^0 — составляющая потенциала,

зависящая от природы взятого металла (смысл этой величины будет выяснен позже).

Подставив в уравнение (225) числовые значения R и F и учтя модуль перехода от натурального логарифма к десятичному (2,303), получим

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{0,000188 T}{n} \lg c. \quad (226)$$

Формула (226) дает возможность теоретически вычислять величины электродных потенциалов при любых температурах. Для стандартной температуры (25° С или 298 К)

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c. \quad (227)$$

Формулы (226) и (227) применимы для разбавленных растворов. В случае концентрированных растворов в указанные уравнения вместо концентраций ионов подставляют их активности (см. § 50, 144):

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (228)$$

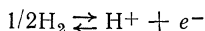
где $a_{\text{Me}^{n+}}$ — активность ионов данного металла в растворе.

Если принять концентрацию или активность ионов металла в растворе равной единице, то $E = E^0$. Следовательно, *величина E^0 представляет собой электродный потенциал данного металла, погруженного в раствор, в котором концентрация ионов металла равна 1 г-ион/л (или $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$). Его называют нормальным электродным потенциалом.* Величины нормальных потенциалов различны у разных металлов, их определяют опытным путем.

Пока еще не найден простой способ измерения отдельных электродных потенциалов. Обычно для измерения потенциала данного металла составляют гальваническую цепь из исследуемого электрода и электрода сравнения, потенциал которого точно известен. Измеряют э. д. с. составленной цепи. Она в основном определяется разностью электродных потенциалов $E = E_{\text{исслед}} - E_{\text{эл. ср.}}$.

Зная э. д. с. гальванической цепи E и величину потенциала электрода сравнения, можно определить $E_{\text{исслед}}$. В качестве электродов сравнения используют водородный или каломельный электроды (рис. 79 и 80). Нормальный водородный электрод (рис. 79) устроен следующим образом: платиновую пластинку, электролитически покрытую слоем платины (платиновой чернью), погружают в раствор серной кислоты, содержащий ионы H^+ в количестве 1 г-ион/л раствора. Через раствор пропускают струю чистого водорода под нормальным давлением. При этом водород в большом количестве поглощается платиной, вследствие чего поверхность пластинки покрывается пленкой из газообразного водорода. Равновесный электродный потенциал устанавливается на границе: газообразный водород на пластинке — ион водорода в растворе. Схему водородного электрода можно записать так: $\text{pt} | \text{H}_2 | \text{H}^+$.

В зависимости от природы второго электрода на водородном электроде протекает обратимая реакция:



т. е. происходит либо присоединение, либо отдача электронов.

При указанных условиях ($p_{\text{H}_2} = 101\,325 \text{ Н/м}^2$; $c_{\text{H}^+} = 1 \text{ г-ион/л}$) нормальный потенциал водородного электрода $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0$ условно принимают за нуль. По отношению к этому электроду с нулевым значением потенциала удобно измерять потенциалы других металлов. В данном случае измеренная э. д. с. оказывается численно равной $E_{\text{исслед.}}$.

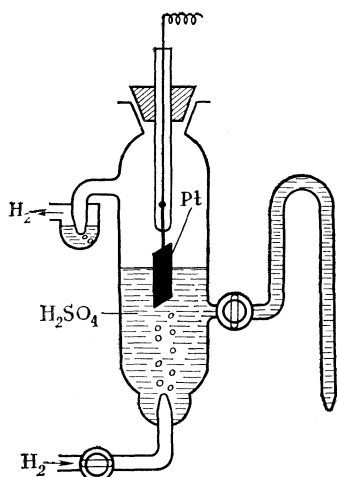


Рис. 79. Схема устройства водородного электрода

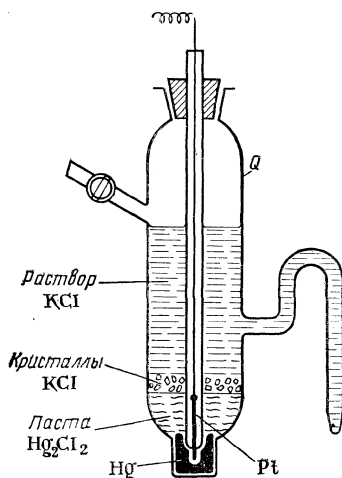


Рис. 80. Схема устройства каломельного электрода

Например, при измерении потенциала меди по отношению к водородному электроду $E = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} - E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0$, но так как $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 = 0$, то $E = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}$. Для цинка

$$E = E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = -E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}.$$

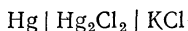
Таким же образом можно измерять и нормальные электродные потенциалы, т. е. потенциалы электродов, погруженных в растворы солей с концентрацией ионов металлов, равной 1 г-ион/л. Если $[\text{H}^+] \neq 1 \text{ г-ион/л}$, то потенциал водородного электрода не равен нулю. Его вычисляют по формуле

$$E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^{25^\circ} = 0,059 \lg c_{\text{H}^+} \quad (229)$$

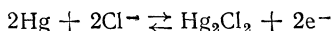
Равновесный потенциал водородного электрода устанавливается не сразу, а по истечении довольно продолжительного времени. При работе с водородным электродом требуется точно поддерживать давление струи водорода, равное нормальному давлению, и приме-

нять чистый водород. С изменением давления газа изменяется концентрация ионов водорода в растворе, и тогда уже потенциал $E_{H_2/H^+} \neq 0$. Водородный электрод нельзя применять при наличии в растворе окислителей.

Более удобно производить измерение электродных потенциалов, применяя в качестве электрода сравнения *каломельный электрод*:



Для приготовления каломельного электрода на дно сосуда Q (рис. 80) наливают ртуть, покрывают ее сверху пастой из каломели Hg_2Cl_2 и помещают платиновую проволоку, впаянную в стекло и служащую для подвода и отвода электронов. Сосудик заполняют насыщенным 1 н. или 0,1 н. раствором хлорида калия (насыщенным Hg_2Cl_2). Каломель Hg_2Cl_2 — соль, трудно растворимая в воде, следовательно, концентрация ионов ртути Hg_2^{2+} в растворе очень мала. Еще сильнее она понижается в присутствии одноименного (с Hg_2Cl_2) иона Cl^- (в растворе KCl). При работе каломельного электрода протекает реакция



При постоянной температуре концентрация ионов ртути в растворе постоянна, что обеспечивает необходимую устойчивость потенциала каломельного электрода. Потенциал, устанавливающийся на границе Hg/Hg_2Cl_2 , зависит от концентрации взятого раствора хлорида калия.

В настоящее время потенциалы 0,1 н., 1 н. и насыщенного каломельных электродов измерены по отношению к водородному электроду (имеются таблицы значений $E_{к.э.}$ для различных температур и указанных концентраций KCl). Эти потенциалы используют при экспериментальном определении электродных потенциалов методом измерения э. д. с. цепи: испытуемый электрод — каломельный электрод. Допустим, что найденная опытным путем э. д. с. цепи, составленной из цинкового электрода, погруженного в раствор $ZnSO_4$, и каломельного (1 н.) электрода при $25^\circ C$ равна 1,043 В:

$$E_{к.э.} = 0,283 \text{ В } (25^\circ C); E = E_{к.э.} - E_{Zn/Zn^{2+}},$$

$$E_{Zn/Zn^{2+}} = 0,283 - 1,043 = -0,76 \text{ В.}$$

Таким путем можно определять электродные потенциалы любых других металлов.

Каломельный электрод является *электродом второго рода*. Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем труднорастворимой его соли и погруженного в раствор какой-либо легко растворимой соли с тем же анионом. Такие электроды обратимы относительно этого аниона. Электродом второго рода (кроме разобранный каломельного) является хлорсеребряный электрод $Ag | AgCl | KCl$, в котором протекает обратимая реакция образования $AgCl$ из серебра электрода и хлор-иона раствора $Ag + Cl^- \rightleftharpoons AgCl + e^-$. Потенциал этого электрода, как и каломельного, определяется концентрацией (или активностью) растворенного хлорида.

Электродом подобного типа также является обратимый относительно SO_4^{2-} электрод $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{CdSO}$ (нас), входящий в нормальный элемент Вестона (см. § 90). Электроды второго рода отличаются хорошей воспроизводимостью, постоянством потенциала и легкостью приготовления. Поэтому их (особенно каломельный электрод) широко применяют в качестве эталонных электродов.

Электроды из металла, погруженного в раствор, содержащий ионы того же металла (например, Zn/Zn^{2+} , Cu/Cu^{2+} и др.), называются *электродами первого рода*. Эти электроды обратимо обменивают катионы с раствором $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + ne^-$, где n — число теряемых (или приобретаемых) электронов (e^-). Реакция протекает слева направо, если электрод имеет более отрицательный потенциал, чем потенциал второго электрода, с которым он соединен. В обратном направлении реакция идет, если потенциал металла более положительнее.

Водородный (газовый) электрод является обратимым относительно ионов водорода $[\text{H}^+]$. Потенциал его зависит от концентрации этих ионов в растворе.

92. Ряд напряжений

Нормальные потенциалы различных металлов, измеренные по отношению к водородному электроду, неодинаковы как по абсолютной величине, так и по знаку. Если расположить металлы в порядке возрастания алгебраических величин их нормальных потенциалов, то получится так называемый *ряд напряжений*.

В табл. 16 приведены величины нормальных потенциалов при 25°C для наиболее часто применяемых металлов.

Таблица 16

Ряд напряжений. Нормальные (стандартные) электродные потенциалы (E°) при 25°C

Электрод	Электродный процесс	E° , В	Электрод	Электродный процесс	E° , В
Li/Li^+	$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$	-3,01	Tl/Tl^+	$\text{Tl} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + e^-$	-0,335
Rb/Rb^+	$\text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + e^-$	-2,98	Co/Co^{2+}	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2e^-$	-0,27
K/K^+	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + e^-$	-2,92	Ni/Ni^{2+}	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0,23
Ba/Ba^{2+}	$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2e^-$	-2,92	Sn/Sn^{2+}	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0,140
Ca/Ca^{2+}	$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	-2,84	Pb/Pb^{2+}	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	-0,126
Na/Na^+	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e^-$	-2,713	H_2/H^+	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$	0,0000
Mg/Mg^{2+}	$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2e^-$	-2,38	Cu/Cu^{2+}	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	+0,34
Al/Al^{3+}	$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3e^-$	-1,66	$2\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$	$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$	+0,798
Mn/Mn^{2+}	$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2e^-$	-1,05	Ag/Ag^+	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$	+0,799
Zn/Zn^{2+}	$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,763	$\text{Hg}/\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2e^-$	+0,854
Fe/Fe^{2+}	$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0,44	Au/Au^+	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + e^-$	+1,7
Cd/Cd^{2+}	$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	-0,402			

Ряд напряжений является важной классификацией элементов по их электрохимическим свойствам. Он устанавливает связь между химическими и электрохимическими свойствами элементов. В начале

ряда находятся наиболее химически активные, легко отдающие при реакциях свои валентные электроны, металлы (щелочные, щелочноземельные, Mg, Al и др.). Все они обладают высоким отрицательным значением нормальных потенциалов. Постепенно величина отрицательного потенциала уменьшается (а потенциал вообще растет); вместе с этим уменьшается и химическая активность. Все металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, называются *неблагородными*. Они легко окисляются и в природе в свободном виде не встречаются. Металлы, стоящие в конце ряда напряжений, обладают высокими положительными величинами нормальных потенциалов и являются химически мало активными, трудно окисляемыми металлами. Их называют *благородными*.

Среди металлов находится неметалл — водород. Имея один электрон, атом водорода подобно одновалентным металлам способен отдавать его другим атомам с переходом в ион H^+ . Способность водорода, находящегося на платиновой пластинке, погруженной в раствор кислоты с содержанием H^+ , равным 1 г-ион/л, и при давлении водорода $p = 101\,325 \text{ Н/м}^2$, к такому переходу оценивается нулевым значением нормального электродного потенциала.

Все металлы, находящиеся в ряду напряжений выше, как более активные, могут вытеснять из растворов солей металлы, расположенные ниже их, т. е. менее активные. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, способны вытеснять водород из кислот; металлы же, располагающиеся в ряду за водородом, этой способностью не обладают. Ряд напряжений используют при вычислении электродных потенциалов и э. д. с. гальванических элементов. Руководствуясь рядом напряжений, можно ориентировочно определить, какую э. д. с. можно получить, взяв ту или иную гальваническую пару металлов (электродные потенциалы, как показывает расчет, в основном определяются величинами нормальных электродных потенциалов. Влияние концентраций ионов металлов в растворах сказывается в незначительной степени). Например, э. д. с. медно-цинкового элемента будет примерно равна

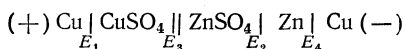
$$E = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 = 0,34 - (-0,763) \approx 1,1 \text{ В.}$$

Для того чтобы от гальванического элемента получить возможно большую э. д. с., для гальванической пары нужно выбрать металлы, как можно дальше отстоящие друг от друга в ряду напряжений. Например, Mg—Ag или Al—Au и др. Гальванические пары Sn—Pb, Ni—Co, Hg—Ag будут давать ничтожно малую величину э. д. с.

93. Электродвижущая сила гальванического элемента.

Измерение э. д. с.

Известно, что причиной возникновения электрического тока является *электродвижущая сила*. За меру э. д. с. принимают разность потенциалов соприкасающихся тел. Найдем э. д. с. гальванического элемента Якоби—Даниеля:



В местах соприкосновения различных участков цепи внутри элемента возникают скачки потенциалов E_1, E_2, E_3, E_4 , где E_1 — разность потенциалов на границе $\text{Cu} | \text{раствор } \text{CuSO}_4$; E_2 — разность потенциалов на границе $\text{раствор } \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$; E_3 — разность потенциалов на границе $\text{раствор } \text{CuSO}_4 || \text{раствор } \text{ZnSO}_4$; E_4 — разность потенциалов на границе двух металлов (возникает при контакте цинкового электрода с медной проволокой, соединяющей во внешней цепи цинковый электрод с медным). Разность потенциалов E_3 в месте соприкосновения двух электролитов внутри элемента (*диффузионный потенциал*) специальными приемами (о них будет сказано позже) сильно снижают и в расчетах поэтому не учитывают. Разностью потенциалов E_4 в месте соприкосновения двух различных металлов (контактный потенциал) как малой величиной также в расчетах пренебрегают. Следовательно, э. д. с. гальванического элемента в основном определяется разностью электродных потенциалов E_1 и E_2 :

$$E = E_1 - E_2 = E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$$

Используя формулу (227) для разбавленных растворов, можно написать:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} &= E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Cu}^{2+}}, \\ E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} &= E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{Zn}^{2+}}, \\ E &= E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0 - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_{\text{Cu}^{2+}}}{c_{\text{Zn}^{2+}}}, \end{aligned} \quad (230)$$

В общем случае э. д. с. гальванического элемента при 25°C вычисляют по формуле

$$E = E_1^0 - E_2^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg c_1 - \frac{0,059}{n_2} \lg c_2, \quad (231)$$

где n_1 и n_2 — валентность ионов первого и второго металлов; c_1 и c_2 — концентрации ионов металлов в растворах их солей, г-ион/л.

Для концентрированных растворов вместо концентраций ионов в растворе следует подставлять их активности a_1 и a_2 :

$$E = E_1^0 - E_2^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg a_1 - \frac{0,059}{n_2} \lg a_2. \quad (232)$$

При вычислении э. д. с. от потенциала большей величины E_1 отнимают меньший потенциал E_2 , руководствуясь рядом напряжений.

Истинное значение э. д. с. гальванического элемента нельзя определить подключением к электродам вольтметра, так как прибор при этом покажет только часть э. д. с., называемую *рабочим напряжением*.

В условиях, когда гальванический элемент работает, т. е. отдает образующуюся в нем электрическую энергию, рабочее напряжение всегда оказывается меньше разности величин равновесных электрод-

ных потенциалов. Это связано с потерями напряжения в электродах и электролите, с изменением концентрации ионов у электродов вследствие протекания химических реакций и наличием в элементе внутреннего омического сопротивления прохождению электрического тока. Итак, истинную величину э. д. с. следует измерять при разомкнутых электродах, т. е. в условиях, когда через гальванический элемент не проходит ток. Этому требованию удовлетворяет широко применяемый в лабораторной практике *метод компенсации*.

Схема установки при работе по методу компенсации показана на рис. 81. Она состоит из цепи аккумулятора *I* и боковой цепи *II*. В цепи *I* ток от аккумулятора (E_a) подается на реохордную проволоку *AB* длиной 1 м, натянутую на линейку с делениями и представляющую собой сопротивление некоторой определенной величины.

В боковой цепи *II* параллельно по отношению к э. д. с. аккумулятора с помощью переключателя *П* включается один из элементов: элемент э. д. с. которого надо измерить, — E_x (положение переключателя 1) или нормальный элемент Вестона E_w (положение переключателя 2). Здесь же находится чувствительный гальванометр *G*, соединенный проволокой с подвижным контактом реохорда K .

При параллельном включении аккумулятора и элементов E_x или E_w э. д. с. и токи в цепях *I* и *II* будут направлены в противоположные стороны. Передвигая контакт K вдоль проволоки реохорда, можно найти такое его положение, при котором в боковой цепи *II* не будет протекать ток. Этот момент соответствует компенсации э. д. с. исследуемого элемента E_x некоторой частью э. д. с. аккумулятора. Допустим, что при включении E_x компенсация произошла при положении подвижного контакта в точке K_x . Падение напряжения вдоль проволоки происходит пропорционально ее длине. Подсчитаем, какова величина падения напряжения на 1 мм реохордной проволоки*. Э. д. с. аккумулятора равна ≈ 2 В, а длина реохордной проволоки — 1 м (1000 мм). Следовательно, 1 мм длины соответствует падению напряжения $2/1000 \approx 0,002$ В. Поскольку полное падение напряжения для аккумулятора E_a происходит на длине всей проволоки *AB*, а полное падение напряжения исследуемого элемента E_x в момент компенсации — на части ее, равной AK_x , то можно записать

$$\frac{E_a}{E_x} = \frac{AB}{AK_x} \quad \text{или} \quad E_x = E_a \frac{AK_x}{AB}. \quad (233)$$

Казалось, что, измерив длину реохордной проволоки при компенсации исследуемого элемента и зная величину E_a , по формуле (233)

* Сечение проволоки по всей длине реохорда, предположим, одинаково.

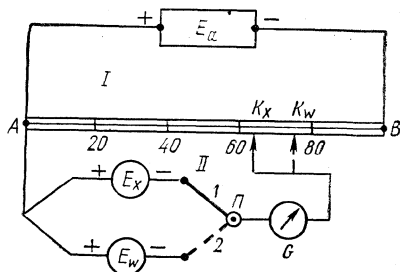


Рис. 81. Схема установки для измерения э. д. с. методом компенсации

можно было бы вычислить E_x . Однако э. д. с. аккумулятора E_a не является постоянной величиной. Во время работы аккумулятора она понемногу изменяется. Для того чтобы исключить в расчетах переменное значение E_a , производят еще один опыт. С помощью переключателя Π отключают исследуемый элемент E_x и в боковую цепь включают эталонный элемент с известной и постоянной э. д. с. — элемент Вестона.

Аналогично, как в первом случае, передвигая контакт K , находят положение K_w , при котором достигается компенсация э. д. с. элемента Вестона E_w . При этом

$$\frac{E_a}{E_w} = \frac{AB}{AK_w} \text{ и } E_w = E_a \frac{AK_w}{AB}. \quad (234)$$

Разделив почленно (233) на (234), получим

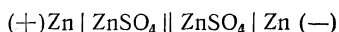
$$\frac{E_x}{E_w} = \frac{AK_x}{AK_w} \text{ и } E_x = E_w \frac{AK_x}{AK_w}. \quad (235)$$

Итак, для определения истинной э. д. с. гальванического элемента достаточно опытным путем измерить длины отрезков реохордной проволоки при компенсации исследуемого элемента (AK_x) и элемента Вестона (AK_w). Напомним, что э. д. с. элемента Вестона известна и равна 1,0183 В. При работе описанным методом несущественно абсолютное значение э. д. с. аккумулятора, однако необходимо, чтобы э. д. с. исследуемого элемента не превышала э. д. с. аккумулятора. Измерение э. д. с. методом компенсации производят при опытном определении величин электродных потенциалов, рН растворов и при потенциометрическом титровании.

В настоящее время для измерения э. д. с. компенсационным методом выпускаются более удобные и точные приборы — *потенциометры*. В них вместо реохордной проволоки имеются наборы сопротивлений, последовательно включая которые, добиваются более точного определения момента компенсации. Точность определений э. д. с. на потенциометрах составляет 10^{-5} — 10^{-6} В (потенциометры ППТВ-1, Р-375, Р-307 и др.).

94. Концентрационные цепи. Диффузионный потенциал

До сих пор рассматривались гальванические элементы, состоящие из двух электродов, приготовленных из различных металлов и погруженных в растворы солей тех же металлов. Оказывается, что электрический ток можно получить также от элемента, оба электрода которого сделаны из одного и того же металла и погружены в растворы с различной концентрацией ионов этого же металла (c_1 и c_2). Примером подобного гальванического элемента может служить цепь:



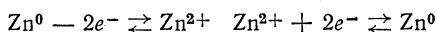
$$c_1 > c_2$$

$$E_1 \qquad E_3 \qquad E_2$$

Такие элементы называются *концентрационными*.

Поскольку металл электродов одинаков (Zn), то растворимость обоих электродов будет одна и та же. Однако различие в концентрациях растворов приводит к тому, что равновесие $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ у поверхности двух электродов будет неодинаковым. В более концентрированном растворе оно несколько сдвинуто влево по сравнению с равновесием в менее концентрированном растворе. Поэтому на электроде в менее концентрированном растворе избыток электронов окажется большим и этот электрод будет более отрицательным, а второй — менее электроотрицательным.

При замыкании электродов возникает ток. В результате работы элемента концентрации растворов постепенно выравниваются. В менее концентрированном растворе содержание $ZnSO_4$ увеличивается вследствие перехода ионов цинка с пластинки в раствор и поступления ионов SO_4^{2-} из более концентрированного раствора через пористую перегородку. В более концентрированном растворе количество ионов цинка уменьшается, благодаря осаждению их на поверхности пластинки; одновременно с этим освободившиеся ионы SO_4^{2-} перемещаются в менее концентрированный раствор. Следовательно, концентрация $ZnSO_4$ в растворе уменьшается. На электродах, находящихся в растворах $ZnSO_4$ меньшей и большей концентрации, протекают реакции



Э. д. с. концентрационного элемента будет тем больше, чем сильнее различаются концентрации взятых растворов. Как только концентрации растворов станут равными, элемент перестанет давать ток ($E = 0$). Процессы, аналогичные описанным, протекают в элементах, состоящих из двух серебряных, двух медных, двух железных и т. п. электродов, погруженных в растворы солей этих же металлов различной концентрации. В любых концентрационных гальванических цепях всегда более положительным является электрод, погруженный в более концентрированный раствор, а более отрицательным (менее положительным) — электрод, находящийся в контакте с менее концентрированным раствором.

Поскольку разность нормальных потенциалов для одного и того же металла будет равна нулю и заряд ионов одинаков, то э. д. с. концентрированного элемента на основании (231) вычисляют по формуле ($25^\circ C$)

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_1}{c_2}, \quad (236)$$

где n — заряд катиона в соли; c_1 — концентрация ионов металла в более концентрированном растворе; c_2 — концентрация ионов металла в менее концентрированном растворе.

Более точные результаты получаются, если при вычислении э. д. с. вместо концентраций ионов брать их активность:

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_1}{a_2} \quad (237)$$

или

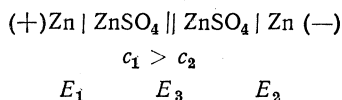
$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_1 f_1}{c_2 f_2}, \quad (238)$$

где c_1 и c_2 — концентрации солей в растворах; f_1 и f_2 — коэффициенты активности электролитов в растворах.

Измеряя э. д. с. соответствующих концентрационных элементов, можно с большой точностью находить коэффициенты активности электролитов в растворах.

В гальванических элементах помимо электродных потенциалов, возникающих на границе металл—раствор, наблюдается еще возникновение небольшого (не превышающего 0,03 В) потенциала по месту соприкосновения двух растворов. Это так называемый *диффузионный потенциал*, который возникает в тех случаях, когда имеется различие в подвижности ионов в соприкасающихся растворах.

Рассмотрим частный случай возникновения диффузионного потенциала (E_3) на примере ранее рассмотренного концентрационного гальванического элемента:



При диффузии ZnSO_4 из раствора с концентрацией c_1 в раствор с концентрацией c_2 ион SO_4^{2-} как более подвижный ($l_{1/2 \text{SO}_4^{2-}} = 6,87$; $l_{1/2 \text{Zn}^{2+}} = 4,50$) опережает менее подвижный ион цинка. Вследствие этого в менее концентрированном растворе окажется некоторый избыток ионов SO_4^{2-} и раствор зарядится отрицательно. Наоборот, в более концентрированном растворе будет избыток положительно заряженных ионов Zn^{2+} и он приобретает положительный заряд. В результате неодинаковой подвижности ионов SO_4^{2-} и Zn^{2+} возникает разность потенциалов. Образовавшийся двойной слой ионов в дальнейшем замедляет движение более быстрых ионов SO_4^{2-} и, наоборот, ускоряет движение более медленных ионов цинка, в результате чего весь слой ионов в целом перемещается в сторону разбавленного раствора при сохранении скачка потенциала. Диффузионный потенциал вычисляют по формуле

$$E_{\text{диф}} = \frac{l_a - l_k}{l_k + l_a} \cdot \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1}, \quad (239)$$

где l_a и l_k — подвижности аниона и катиона; c_1 и c_2 — концентрации солей в растворах.

Диффузионный потенциал пропорционален разности подвижностей аниона и катиона, причем более разбавленный раствор всегда приобретает заряд того знака, какой имеет ион, обладающий большей подвижностью. Если $l_k = l_a$, то диффузионный потенциал равен нулю.

При точных вычислениях э. д. с. необходимо учитывать величину диффузионного потенциала. Обычно $E_{\text{диф}}$ стараются значительно понизить, чтобы затем его не принимать во внимание. Достигается это

введением между полуэлементами промежуточного индифферентного электролита, концентрация которого намного выше, чем концентрация растворов в полуэлементах. Обычно для этой цели используют растворы KCl и KNO₃, у которых почти нет различия в подвижностях ионов.

Чаще всего для соединения растворов полуэлементов применяют солевые мостики в виде U-образных трубок, заполненных насыщенным раствором хлорида калия или студнем из агар-агара с хлоридом калия.

95. Окислительно-восстановительные цепи

При работе гальванических элементов на электродах происходят окислительно-восстановительные процессы. Однако материал электрода изменяется в этих процессах не всегда. В ряде случаев вещество электрода не принимает никакого участия в электрохимической реакции, а служит только для подвода или отвода электронов, образующихся в результате химической реакции между другими веществами. Такие электроды из химически инертных металлов получили название *окислительно-восстановительных электродов*, а гальванические цепи, содержащие их, — *окислительно-восстановительных цепей*. Примером окислительно-восстановительного электрода, или *редокс-электрода**, может служить пластинка платины, погруженная в раствор, содержащий смесь солей хлоридов железа (III) и (II). Соединение элемента с низшей степенью окисления называют восстановленной формой, а его соединение с высшей степенью окисления — окисленной формой. Если такой электрод соединить с каким-либо другим в замкнутый гальванический элемент, то на нем будет протекать обратимая реакция $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$.

Направление реакции зависит от того, отрицательным или положительным является данный электрод в цепи. В случае если электрод отрицателен, он отдает электроны второму электроду, и реакция идет в сторону окисления. Когда он является положительным, то за счет поступления электронов реакция идет в обратном направлении (в сторону восстановления).

На окислительно-восстановительных электродах могут окисляться (или восстанавливаться) самые различные катионы, анионы, а также нейтральные молекулы неорганических и органических веществ. Потенциалы таких электродов зависят от природы ионов или молекул, участвующих в окислительно-восстановительном процессе, от концентраций *окисленной* и *восстановленной форм* и температуры.

Очевидно, что окислительная активность ионов Fe³⁺ (*окисленная форма*) будет тем большей, чем больше концентрация их в растворе и чем меньше концентрация Fe²⁺ (*восстановленная форма*). Следовательно, и окислительный потенциал данной пары ионов должен возра-

* Название ред-окс происходит от начальных слогов слов redictio (восстановление) и oxydatio (окисление).

стать с увеличением отношения $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ или, в общем случае, с увеличением отношения концентраций окисленной и восстановленной форм.

Вычисление окислительных потенциалов производят по формуле

$$E_{\text{окисл}} = E_{\text{окисл}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]}, \quad (240)$$

где $E_{\text{окисл}}$ — окислительно-восстановительный потенциал данной пары, В; $[\text{окисл.}]$, $[\text{восст.}]$ — концентрации (точнее, активности) окисленной и восстановленной форм; n — число электронов, получаемых (или теряемых) при превращении окисленной формы в восстановленную (или обратно); $E_{\text{окисл}}^0$ — нормальный окислительно-восстановительный потенциал.

Из уравнения (240) следует, что если $[\text{окисл.}] = [\text{восст.}]$, то $E_{\text{окисл}} = E_{\text{окисл}}^0$, т. е. потенциал редокс-системы, наблюдаемый при равенстве концентраций (активностей) окисленной и восстановленной форм, является нормальным окислительно-восстановительным потенциалом. Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы многих систем в настоящее время измерены по отношению к нормальному водородному электроду. Некоторые из этих потенциалов приводятся в табл. 17.

Таблица 17

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы в воде при 25° С

Электрод	Электродный процесс	$E_{\text{ок}}^0$, В
Cr^{2+} , Cr^{3+}	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	—0,41
Sn^{2+} , Sn^{4+}	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,153
Cu^+ , Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,167
Гидрохинон, хинон, H^+	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+0,6994
Fe^{2+} , Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
Tl^+ , Tl^{3+}	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	+1,25
Mn^{2+} , MnO_4^- , H^+	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
H_2SO_4 , PbO_2 , PbSO_4	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,685
2F^- , F_2	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,85

Так как с возрастанием окислительных потенциалов окислительная способность веществ растет, а восстановительная способность убывает, то наиболее сильные окислители помещены в нижней части таблицы (F_2 , PbO_2 , MnO_4^- и др.). Сильнейшим из всех окислителей является фтор ($E_{\text{ок}}^0 = 2,85$ В). В верхней части таблицы помещены ионы с малым значением окислительного потенциала, т. е. обладающие большой величиной восстановительного нормального потенциала (Cr^{2+} , Sn^{2+} и др.). Каждый электрод в паре с каким-либо другим электродом, расположенным ниже данного, будет являться отрицательным электродом гальванического элемента, т. е. на нем будет протекать процесс окис-

ления. Второй электрод, обладая более положительным значением потенциала, является положительным электродом и на нем при работе элемента происходит процесс восстановления. Из данных табл. 17 видно, что многие окислительно-восстановительные реакции проходят с участием H^+ . Окислительно-восстановительный потенциал таких систем будет зависеть не только от концентраций (активностей) окисленной и восстановленной форм, но также от активной концентрации ионов водорода в растворе.

В следующем параграфе будет показано, как измерение окислительно-восстановительного потенциала системы хинон — гидрохинон может быть использовано для определения активности ионов водорода и водородного показателя среды (рН).

Учение об окислительно-восстановительных потенциалах и факторах, влияющих на величину их в тех или иных химических системах, широко используется в аналитической химии, в методе *оксидиметрии*.

96. Потенциометрическое определение концентрации ионов водорода

Водородные ионы оказывают сильное влияние на ход многих химических и биохимических процессов. Поэтому точное измерение и регулирование содержания этих ионов в тех или иных системах крайне необходимо как при лабораторных исследованиях, так и на производстве (например, в текстильной, пищевой, кожевенной промышленности, в производстве бумаги, а также при получении и рафинировании металлов электролизом, в гальванотехнике).

Наиболее удобным и общепринятым способом выражения концентрации водородных ионов в растворе является *водородный показатель* рН, который представляет собой отрицательный логарифм концентрации водородных ионов в растворе:

$$pH = -\lg c_{H^+}. \quad (241)$$

При экспериментальном определении, в сущности, находят не концентрацию водородных ионов, а их активность a_{H^+} , поэтому точнее следует писать, что

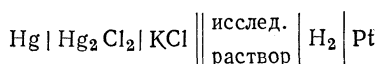
$$pH = -\lg a_{H^+}. \quad (242)$$

Однако на практике при работе с довольно разбавленными растворами различие между активностью и концентрацией водородных ионов часто пренебрегают. В дальнейших рассуждениях будет использоваться соотношение (241).

Для определения рН растворов применяют *колориметрический* и *потенциометрический* методы. При колориметрическом определении используют цветные индикаторы. Метод недостаточно точен. Более точными являются потенциометрические измерения рН. Сущность таких измерений сводится к нахождению э. д. с. гальванической цепи, состоящей из так называемого *индикаторного электрода* и *электрода сравнения*. В качестве индикаторных электродов при определении рН используют водородный, хингидронный и другие электроды, явля-

ющиеся обратимыми по отношению к ионам водорода. Потенциалы этих электродов зависят от концентрации водородных ионов в растворе. Потенциал электрода сравнения не зависит от концентрации определяемых ионов. Обычно электродами сравнения служат каломельный или хлорсеребряный электроды. Их назначение сводится только к определению потенциала индикаторного электрода (по э. д. с.), величина которого зависит от концентрации водородных ионов в данном растворе.

Рассмотрим сущность потенциометрических определений рН с водородным и хингидронным электродами. При работе с водородным электродом собирают гальваническую цепь из каломельного и водородного электродов



и измеряют э. д. с. этой цепи компенсационным методом (см. § 93). Э. д. с. водородно-каломельной цепи $E = E_{\text{к.э}} - E_{\text{в.э}}$

$$E_{\text{в.э}} = E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 + 0,059 \lg c_{\text{H}^+}$$

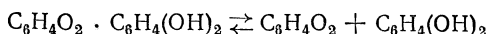
Так как $E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 = 0$, то $E_{\text{в.э}} = 0,059 \lg c_{\text{H}^+}$ (при 25° С). Потенциал насыщенного каломельного электрода при этой температуре находят по справочнику. Подставив значения $E_{\text{в.э}}$ и $E_{\text{к.э}}$, получим $E = 0,2438 - 0,059 \lg c_{\text{H}^+}$. С учетом (241) можно написать

$$E = 0,2438 + 0,059 \text{ рН}, \quad (243)$$

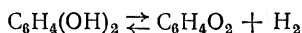
откуда

$$\text{рН} = \frac{E - 0,2438}{0,059}. \quad (244)$$

Таким образом, точно измерив э. д. с., цепи, по уравнению (244) можно рассчитать рН (а следовательно, и концентрацию ионов водорода в данном растворе или их активность). Однако из-за сложности регулировки давления струи газообразного водорода (см. § 91) водородный электрод при измерении рН растворов применяют редко. Чаще всего для этого используется более простой по устройству *хингидронный электрод*. Он представляет собой гладкий платиновый электрод, погруженный в исследуемый раствор, содержащий ионы H^+ , в которой до насыщения добавлен хингидрон. Хингидрон $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ эквимолекулярное соединение хинона и гидрохинона с наличием водородной связи (см. § 19). Это темно-зеленые блестящие кристаллы, труднорастворимые в воде. Благодаря непрочности водородной связи хингидрон (ХГ) в растворе обратимо распадается на хинон (Х) и гидрохинон (ГХ):



В свою очередь гидрохинон частично распадается с образованием хинона и молекулярного водорода по реакции

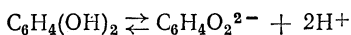


Константа равновесия этого распада равна

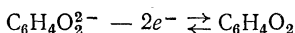
$$K = \frac{c_{\text{H}_2} c_X}{c_{\text{ГХ}}}.$$

Поскольку в насыщенном растворе концентрации хинона и гидрохинона постоянны, то и концентрация водорода в таком растворе также будет постоянной величиной. Этот водород частично расходуется на насыщение платинового электрода, а частично находится в растворе. Однако в данном случае чистый водород в систему специально не вводится, а возникает благодаря химическому превращению в растворе гидрохинона в хинон.

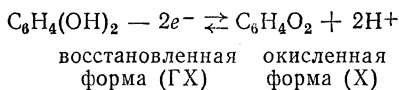
В отличие от водородного электрода, в котором необходимо поддерживать давление H_2 101 325 Н/м², насыщение платины в хингидронном электроде происходит под ничтожно малым и постоянным давлением водорода. Обратимое превращение гидрохинона в хинон может происходить при работе гальванического элемента, одним из электродов которого является хингидронный электрод. При этом протекает обратимый окислительно-восстановительный процесс, направление которого зависит от того, является ли хингидронный электрод положительным или отрицательным электродом (см. § 95). Гидрохинон, являясь слабой кислотой, диссоциирует в воде на ионы:



Ион гидрохинона $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2^{2-}$, теряя два электрона, обратимо превращается в хинон:



Суммарно:



Потенциал окислительно-восстановительной обратимой системы $\text{ГХ} \rightleftharpoons \text{Х}$ в насыщенном растворе хингидрона зависит только от концентрации ионов водорода раствора:

$$E_{\text{ХГ}} = E_{\text{ХГ}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_X}{c_{\text{ГХ}}} \cdot c_{\text{H}^+}^2;$$

так как $c_X = c_{\text{ГХ}}$, то

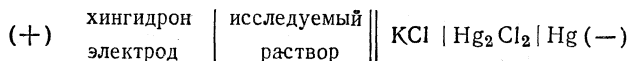
$$E_{\text{ХГ}} = E_{\text{ХГ}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c_{\text{H}^+}^2$$

или

$$E_{\text{ХГ}} = E_{\text{ХГ}}^0 + 0,059 \lg c_{\text{H}^+}. \quad (245)$$

Нормальный потенциал хингидронного электрода $E_{\text{ХГ}}^0$ измерен по отношению к водородному электроду и при 25° С равен 0,6994 В (см. табл. 17).

При определении рН раствора с применением хингидронного электрода методом компенсации точно измеряют э. д. с. хингидронно-каломельной цепи:



В данном случае хингидронный электрод более положителен. Учитывая (245), можно написать:

$$E = E_{\text{ХГ}} - E_{\text{к.э}} = E_{\text{ХГ}}^0 + 0,059 \lg c_{\text{H}^+} - E_{\text{к.э}},$$

$$-0,059 \lg c_{\text{H}^+} = E_{\text{ХГ}}^0 - E_{\text{к.э}} - E,$$

или

$$0,059 \text{ рН} = E_{\text{ХГ}}^0 - E_{\text{к.э}} - E,$$

откуда

$$\text{рН} = \frac{E_{\text{ХГ}}^0 - E_{\text{к.э}} - E}{0,059} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}). \quad (246)$$

Разность $E_{\text{ХГ}}^0 - E_{\text{к.э}}$ находят по справочным таблицам для данной температуры. Определение рН с хингидронным электродом гораздо проще, чем с водородным, однако хингидрон нельзя применять в щелочных средах (при $\text{рН} > 8$), так как он разлагается под действием щелочи, а также в присутствии сильных окислителей или восстановителей.

97. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование — один из важных, часто применяемых на практике методов физико-химического анализа. В основе его лежит измерение по ходу титрования потенциалов *индикаторных электродов*, погруженных в исследуемый раствор.

Известно, что электродные потенциалы зависят не только от природы вещества, но и от концентрации c в растворе тех ионов, по отношению к которым данный электрод является обратимым:

$$E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}} = E_{\text{Me}/\text{Me}^{n+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c.$$

Так как по мере титрования непрерывно изменяется концентрация определяемого иона, то одновременно будет изменяться и потенциал электрода. Электрод, потенциал которого зависит от концентрации данного иона и изменяется с изменением этой концентрации, называется *индикаторным*.

Потенциометрически можно производить многие аналитические определения, используя различные методы объемного анализа, например метод осаждения, нейтрализации, оксидиметрии и др. Однако в каждом конкретном случае необходимо правильно подобрать соответствующий индикаторный электрод, потенциал которого заметно

бы реагировал на изменение концентрации определяемых ионов в растворе. Теоретический расчет и опытные данные показывают, что наибольшее изменение потенциала индикаторного электрода наблюдается вблизи *эквивалентной точки*. Таким образом, резкое изменение электродного потенциала служит своеобразным индикатором, указывающим на конец титрования.

Потенциометрический метод определения веществ является быстрым и точным, так как он основывается на объективных показаниях физических приборов. В некоторых случаях этот метод незаменим (например, при титровании окрашенных и мутных растворов, при анализе сложных смесей веществ).

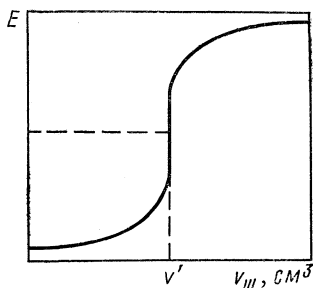


Рис. 82. Кривая потенциометрического титрования сильной кислоты сильной щелочью (в координатах $E-v$)

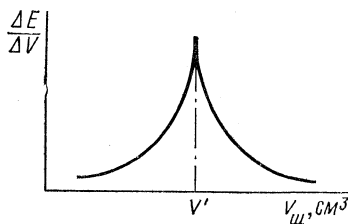


Рис. 83. Кривая потенциометрического титрования сильной кислоты сильной щелочью (в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta v} - v$)

В качестве примера рассмотрим потенциометрическое титрование раствора сильной кислоты (HCl) раствором щелочи (NaOH). Индикаторными электродами при определении кислотности растворов являются те же электроды, что и при измерении pH (водородный, хингидронный и др.). Допустим, что в работе используется водородный электрод. Его погружают в исследуемый (титруемый) раствор кислоты и соединяют с помощью солевого мостика с каким-либо электродом сравнения, чаще всего с каломельным электродом. Измеряют э. д. с. данного водородно-каломельного гальванического элемента в начальный момент, а затем несколько раз по мере добавления из бюретки определенных объемов титрованного раствора щелочи. При этом концентрация водородных ионов в растворе кислоты будет постепенно уменьшаться, а pH расти.

Одновременно будет возрастать и э. д. с. водородно-каломельной цепи, так как между э. д. с. и pH раствора существует линейная зависимость [см. уравнение (243)]. Наибольшие изменения (*скачок*) pH и э. д. с. наблюдаются при прохождении *точки эквивалентности*, после чего при избытке щелочи эти изменения снова становятся незначительными и плавными. Полученные опытные данные наносят на график в координатах $E - v_{щ}$ (рис. 82) или строят более наглядную дифференциальную кривую в координатах $\Delta E/\Delta v - v_{щ}$ (рис. 83).

Спроектировав середину скачка E (или точку наибольшего подъема на дифференциальной кривой) на ось абсцисс, можно найти объем раствора щелочи, соответствующий достижению момента эквивалентности (v').

Так как объем анализируемой кислоты, взятый для титрования (v_K), и нормальность рабочего раствора щелочи ($N_{щ}$) известны, то нормальность кислоты легко определить из соотношения $v'_{щ} N_{щ} = v_K N_K$.

В случае титрования слабой кислоты сильной щелочью скачок э. д. с. оказывается менее резким. У смесей сильной и слабой кислот на кривых титрования наблюдается два скачка: первый (значительный) соответствует достижению момента эквивалентности для сильной кислоты, второй (незначительный) — полному связыванию щелочью слабой кислоты.

Потенциометрически можно определять в растворах содержание ионов Cl^- , Br^- , I^- и их смесей титрованием раствором нитрата серебра. Индикаторным электродом служит серебряная пластинка, а соединительным раствором — раствор нитрата калия. При определении окислителей и восстановителей индикаторным электродом является платиновая пластинка. Во всех потенциометрических определениях методом титрования очень важно обеспечить хорошее перемешивание растворов.

В. ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

98. Электролиз — окислительно-восстановительный процесс

Одним из широко применяемых на практике электрохимических процессов является электролиз. *Электролизом* называется химическое разложение веществ под влиянием электрического тока, сопровождающееся выделением на электродах продуктов разложения и побочными явлениями.

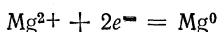
Электролиз осуществляют в специальных сосудах — электролизерах, которые заполняют раствором или расплавом электролита. В электролит помещают два электрода, соединенные с положительным (*анод*) и отрицательным (*катод*) полюсами источника постоянного тока.

Электролиз возможен при наложении на электроды внешнего напряжения достаточной величины. Это напряжение вызывает в электролите и во внешней цепи прохождение тока, а на поверхности электродов — электрохимические реакции (катодные и анодные). Электрический ток в электролите представляет собой процесс движения ионов к электродам. *Катионы* — положительно заряженные ионы металлов и водорода — передвигаются к катоду; *анионы* — отрицательно заряженные ионы кислотных остатков и OH^- — к аноду. При достижении электродов ионы нейтрализуются и, превращаясь в атомы или молекулы, выделяются на них. Во внешней цепи при этом непрерывно перемещаются электроны от анода к катоду.

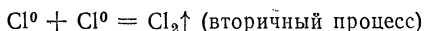
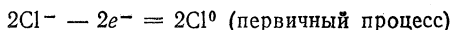
Рассмотрим электролиз расплавленного безводного хлорида магния. Его осуществляют в больших производственных масштабах для

получения чистого металлического магния. В электролизер загружают безводную соль MgCl_2 с небольшими добавками (для понижения температуры плавления) солей KCl или CaCl_2 . Катодом служит железный электрод; анодом — графитовый. Процесс ведут при 700°C ; соль при этом находится в расплавленном и диссоциированном состоянии ($\text{Mg}^{2+} + 2\text{Cl}^-$). При пропускании электрического тока протекают следующие процессы:

а) на катоде



б) на аноде



Следовательно, электролиз представляет собой электронный процесс окисления — восстановления ионов электролита за счет электрической энергии с выделением на электродах электрически нейтральных частиц — атомов или молекул. В отличие от химических окислительно-восстановительных реакций обычного типа процессы окисления и восстановления при электролизе разделены в пространстве. В разобранный пример и во всех других случаях электролиза на катоде происходит процесс восстановления (присоединение электронов), а на аноде — процесс окисления (отдача электронов). Окислительно-восстановительные свойства электрического тока выражены чрезвычайно сильно.

99. Законы электролиза.

Практическое использование электролиза

Закономерности электролиза были установлены М. Фарадеем на основе анализа многочисленных опытных данных, полученных при электролизе различных веществ (1833—1834).

Первый закон Фарадея заключается в следующем: *количество вещества (m), выделяющееся при электролизе на электроде, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит (q):*

$$m = kq, \quad (247)$$

где k — коэффициент пропорциональности.

Физический смысл k можно установить, если принять $q = 1$ Кл. Тогда $m = k$, т. е. коэффициент k представляет собой количество вещества (g), выделяемого на электроде при пропускании 1 Кл электричества. Его называют *электрохимическим эквивалентом*.

Количество электричества в кулонах (Кл) равно произведению силы тока (в амперах) на время (в секундах):

$$q = I\tau.$$

Подставив q в уравнение (247), получим

$$m = kI\tau. \quad (248)$$

Второй закон Фарадея устанавливает, что *при пропускании одинаковых количеств электричества через растворы или расплавы раз-*

личных электролитов на электродах выделяются количества веществ, пропорциональные их химическим эквивалентам.

Например, если пропустить одно и то же количество электричества через электролитические ванны с растворами NaCl , CuSO_4 , AgNO_3 и определить массы веществ, выделившихся при этом на катоде (водорода, меди, серебра), то окажется, что меньше всего выделится водорода ($\mathcal{E}_\text{H} = 1$), а больше всего отложится серебра ($\mathcal{E}_\text{Ag} = 107,88$).

Для выделения 1 г-экв любого вещества (\mathcal{E}) требуется пропустить через электролит одно и то же количество электричества, равное приблизительно 96 500 Кл. Из пропорции $\mathcal{E} : 96\,500 = k : 1$ можно определить величину электрохимического эквивалента:

$$k = \mathcal{E} / 96\,500.$$

Подставив значение k в выражение (248), получим объединенную формулу двух законов Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{96\,500} I \tau. \quad (249)$$

Количество вещества, выделившегося на электродах при электролизе, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества и химическому эквиваленту данного вещества.

Законы Фарадея можно объяснить с точки зрения атомистической теории. Допустим, что электролизу подвергается раствор нитрата серебра. На катоде при этом ионы серебра нейтрализуются с образованием атомов: $\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}^0$. Число разрядившихся ионов и образовавшихся атомов серебра будет равно числу электронов, поступивших с катода. Так как серебро одновалентно, то грамм-эквивалент его равен грамм-атомной массе $\mathcal{E}_\text{Ag} = A$. Количество атомов серебра равно постоянной Авогадро N_A , т. е. $6,025 \cdot 10^{23}$. Заряд одного электрона равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Следовательно, для выделения грамм-эквивалента серебра (\mathcal{E}_Ag) потребуется $6,025 \cdot 10^{23} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} = 96\,500$ Кл.

Можно также показать, что такое же количество электричества потребуется для выделения грамм-эквивалента любого вещества. Количество электричества, необходимое для выделения путем электролиза одного грамм-эквивалента любого вещества, называется *постоянной Фарадея* $F = 96\,500$ Кл.

Законами Фарадея впервые была установлена связь между количеством электричества и количеством выделившегося вещества. На этой основе можно путем количественного определения продуктов электролиза находить количество пропущенного электричества (*кулонометрия*), а также, осуществляя электролиз, делать заключение о количественном содержании веществ в тех или иных образцах (*электроанализ, кулонометрический метод анализа*).

Широкое применение электролиз получил в технике, особенно в химической и металлургической промышленности. Его используют для выделения многих металлов из соединений, для отделения металлов от примесей (*электрорафинирование*), для нанесения металлических покрытий с целью защиты металлических изделий от коррозии (*галь-*

ванотехника), при электролитическом получении щелочей, хлора, окислителей, восстановителей, тяжелой воды, некоторых органических веществ и для других целей.

О рентабельности работы установок по проведения электролиза судят по величине *выхода по току*. Выход по току равен отношению количества практически выделенного вещества $m_{\text{практ}}$ к количеству вещества, подсчитанному по закону Фарадея $m_{\text{теор}}$ в соответствии с количеством пропущенного электричества. Выход по току обычно выражается в процентах. Чем меньше выход по току, тем, следовательно, больше непроизводительная трата электрического тока (утечка тока, расход тока на нежелательные побочные процессы и т. д.).

Электроанализ и кулонометрический метод анализа — широко применяемые в настоящее время физико-химические методы анализа. При проведении *электроанализа* анализируемое вещество тем или иным методом переводят в раствор. В полученный раствор погружают предварительно взвешенные сетчатые платиновые электроды и проводят электролиз до полного выделения вещества на электроде. Процесс может происходить либо на катоде, либо на аноде. Иногда вещества отлагаются одновременно на двух электродах. На катоде восстанавливается в чистом виде металл, на аноде происходит окисление и выделяется окисел металла. По привесу электродов можно затем вычислить содержание вещества в исходном образце. Методом электроанализа, например, удобно из одной и той же навески сплава определять содержание меди и свинца. Навеску растворяют в азотной кислоте и проводят электролиз до полного выделения металлов. При этом на катоде выделяется медь, а на аноде — PbO_2 .

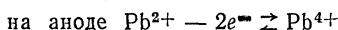
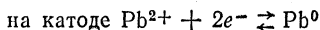
При *кулонометрическом анализе* количество вещества в анализируемом объекте определяют не по привесу электродов, а по количеству пропущенного электричества $Q = It$ (Кл), которое измеряют с помощью физических приборов — *кулометров*. Массу отложившегося при электролизе вещества рассчитывают по формуле закона Фарадея (249).

100. Аккумуляторы

Аккумулятором называется гальваническая система, способная накапливать под действием электрического тока химическую энергию и по мере надобности отдавать ее в виде электрической энергии во внешнюю цепь. В процессе *разрядки* в аккумуляторах энергия химических реакций превращается в электрическую. Наоборот, *при зарядке* электрическая энергия переходит в потенциальную химическую энергию, которая проявляется только в замкнутом аккумуляторе в виде электрического тока.

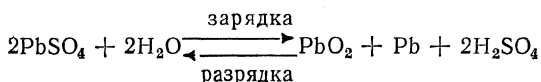
Аккумуляторы различаются по химической природе вещества электродов и электролита, конструкции электродов, величине э. д. с. и другим показателям. Наиболее часто в практике применяют *свинцовые (кислотные), кадмиево-никелевые и железо-никелевые (щелочные) аккумуляторы*. Электродами в свинцовом аккумуляторе служат две свинцовые пластины, покрытые окисью свинца и погруженные в 25—

30%-ный раствор серной кислоты. Окись свинца PbO , реагируя с серной кислотой, образует пленку труднорастворимой соли $PbSO_4$. Обе пластинки при этом имеют одинаковый потенциал, а э. д. с. равна нулю. Для того чтобы создать различие в электродных потенциалах, производят *зарядку* пропусканием через аккумулятор постоянного электрического тока. При этом протекает процесс электролиза и изменяется химическая природа электродов:

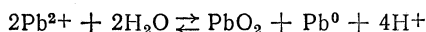


Поэтому степени окисления свинца на двух электродах станут различными, что послужит причиной образования между ними разности потенциалов.

При *разрядке* аккумулятора реакции протекают в обратном направлении: на отрицательном электроде происходит окисление Pb^0 в Pb^{2+} , а на положительном — восстановление Pb^{4+} в Pb^{2+} . Система при этом действует как окислительно-восстановительная пара. Как только свинец двух электродов при разрядке перейдет в двухвалентное состояние, снова потребуется произвести зарядку аккумулятора. Протекающие в аккумуляторе процессы обратимы, их можно выразить в виде суммарного уравнения:



В ионной форме



Учитывая (240), для э. д. с. аккумулятора можно написать

$$E_{\text{ак}} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Pb^{4+}]}{[Pb^{2+}]}$$

Установлено, что для свинцового аккумулятора $E^0 = 1,74$ В.

Концентрация $[Pb^{2+}]$ может быть вычислена исходя из концентрации насыщенного раствора $PbSO_4$ при данной температуре, а концентрация $[Pb^{4+}]$ определяется растворимостью PbO_2 . Подставив значение R , F , концентрации $[Pb^{2+}]$ и $[Pb^{4+}]$ при 18°C , получим $E_{\text{ак}}^{18^\circ} = 2,02$ В.

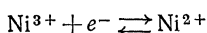
Последовательное соединение нескольких аккумуляторов позволяет получить большие э. д. с.

Так как количество электричества, получаемого при работе аккумулятора, прямо пропорционально количеству двуокиси свинца, образовавшейся при зарядке его, аноду стараются придать возможно большую поверхность. Свинцовые аккумуляторы обладают устойчивым режимом работы и хорошим коэффициентом отдачи энергии*, поскольку расход ее на побочные реакции незначителен. Э. д. с. работающего

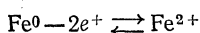
* Коэффициент отдачи аккумулятора выражается отношением количества энергии, получаемой при разрядке аккумулятора, к количеству энергии, израсходованной на его зарядку.

аккумулятора довольно долго держится около 2 В, а затем начинает постепенно падать. Напряжение менее 1,85 В недопустимо. Аккумулятор выходит из строя, если его долго держать незаряженным. Свинцовые аккумуляторы широко применяются в автоделе, при работе тракторов, танков, подводных лодок и пр. Недостатком их является относительно большая тяжесть. Поэтому по возможности пользуются более легкими железо-никелевыми или кадмиево-никелевыми аккумуляторами.

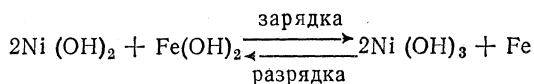
Рассмотрим устройство и работу *железо-никелевых аккумуляторов*. Электродами служат железо и гидроокись никеля, а электролитом — концентрированный раствор едкого кали. На положительном электроде при работе аккумулятора протекает реакция



На отрицательном



При зарядке указанные реакции идут в обратном направлении. Суммарная окислительно-восстановительная реакция отвечает уравнению



Э. д. с. щелочного железо-никелевого аккумулятора равна 1,33—1,35 В. Коэффициент отдачи у щелочных аккумуляторов ниже, чем у кислотных. При работе они отдают только около 50% поглощенной при зарядке энергии. Остальная энергия расходуется на побочные процессы. Преимущества щелочных аккумуляторов по сравнению с кислотными: меньшая масса, более продолжительный срок службы, простота ухода. У аккумуляторов всех систем э. д. с. уменьшается со временем.

101. Коррозия металлов

Коррозией называется разрушение материалов в результате химического и электрохимического воздействия на них окружающей среды. Особенно большой урон народному хозяйству приносит коррозия металлов: понижает механическую прочность и пластичность металлов, увеличивает трение между частями машин, ухудшает электрические свойства, нарушает герметичность аппаратов. Коррозия вызывает также прямые потери металла. Для железа, например, эти потери составляют в среднем около 10% от его ежегодной выплавки.

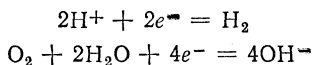
Современная техника использует огромные количества металлов и сплавов. Поэтому разработка способов защиты металлов от коррозии является важной народнохозяйственной проблемой. Особое значение имеет борьба с коррозией металлов в химическом аппаростроении, судостроении, в нефтяной промышленности, в металлургии, в ракетной технике.

По характеру протекающих процессов различают *химическую и электрохимическую коррозию металлов*.

В агрессивных средах, не проводящих электрический ток (газы при высоких температурах, нефть, бензин и другие органические вещества), происходит прямое соединение металла с составными частями среды. Например, при высоких температурах в атмосфере воздуха или печных газов железо окисляется кислородом и образует окалину.

В электролитах наблюдается переход ионов металла в раствор, сопровождающийся эквивалентным переносом электронов от одного участка металла к другому. Следовательно, происходящее в этих условиях разрушение является электрохимическим процессом.

Поверхность даже чистого (без примесей) металла не является вполне однородной. Она состоит из кристаллов различной величины, причем мелкие кристаллы обладают несколько повышенной растворимостью, чем крупные. Неоднородность еще более увеличивается в том случае, если металл содержит какие-либо примеси, включения. Например, технические сплавы железа всегда имеют включения карбида железа Fe_3C . При контакте металлических поверхностей с электропроводящей средой (например, морской водой, атмосферной влагой, содержащей растворенные газы, почвенной водой) вследствие различия потенциалов отдельных участков возникает множество короткозамкнутых микроскопически малых гальванических элементов. Роль *анодов* играют зерна самого металла; загрязнения и примеси становятся *катодами*. При анодных процессах ионы металла переходят из кристаллической решетки в раствор, а в металле остаются избыточные электроны, которые перемещаются к катодам и вызывают протекание на них катодных процессов:



Из приведенных уравнений видно, что повышение концентрации ионов H^+ или молекул кислорода приводит к усилению процесса коррозии, так как катодные процессы при этом ускоряются. При соприкосновении двух различных металлов процесс коррозии протекает в направлении растворения того из металлов, который обладает более высоким электроотрицательным электродным потенциалом (см. § 92). Коррозия сплавов, содержащих более двух металлов и различные химические соединения металлов друг с другом, протекает сложнее. В данном случае на поверхности металла возникают гальванические пары различных видов. Изучением таких *многоэлектродных систем* занимались Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов, А. Эванс.

На скорость коррозии влияют рН среды, температура, движение жидкости, состав и структура металла, деформация и напряжение, обработка поверхности. Повышение температуры, как правило, усиливает коррозию. При больших скоростях движения жидкости возникает особо быстрая и опасная *струевая коррозия*.

На ход процесса коррозии большое влияние оказывают окисные пленки, образующиеся на поверхности металла. Так, например, алю-

миний в атмосферных условиях устойчивее железа, хотя обладает более высоким электроотрицательным электродным потенциалом. Объясняется это тем, что на воздухе алюминий легко окисляется, покрываясь плотной пленкой окиси, предохраняющей затем металл от дальнейшего окисления. Пленка же окиси железа рыхлая и не изолирует поверхность металла от соприкосновения с воздухом. Процесс коррозии при этом распространяется в глубь металла.

С образованием защитных окисных пленок связано *пассивирование металлов*. Это явление заключается в том, что некоторые довольно активные металлы (например, Fe) теряют свою активность после обработки концентрированной азотной кислотой или после анодного окисления.

Наиболее распространенным способом защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность изолирующих пленок. Различают *неметаллические* и *металлические защитные покрытия*. Неметаллические покрытия (краски, лаки, эмали, пластические массы) действуют до тех пор, пока не нарушится герметичность покрываемого слоя. Металлические покрытия наносят термическим путем (цинкование, лужение) или с помощью электролиза (никелирование, серебрение, золочение, хромирование). По характеру защитного действия металлические покрытия принято разделять на *катодные* и *анодные*. При анодном покрытии покрывающий металл обладает более отрицательным потенциалом, чем покрываемый. Примером может служить оцинкованное железо. Герметичность анодного покрытия не обязательна, так как на обнаженном участке создается пара $Zn-Fe$, в которой более активным является цинк. Таким образом, пока имеется слой цинка, железо на контакте с ним разрушаться не будет, а растворению подвергается цинк.

При катодном покрытии (например, луженое железо) очень важна герметичность. Пока слой защищающего металла не нарушен, металл (Fe) хорошо сохраняется. Но при обнажении металла, хотя бы в одном месте, он начнет энергично разрушаться.

Для защиты от коррозии на поверхности металла искусственно создают оксидные, оксиднохроматные, фосфатные, сульфидные и другие пленки обработкой изделий специальными химическими составами. Широко применяют анодное окисление путем электролиза в кислой среде в присутствии окислителей. Скорость кислотной коррозии уменьшают введением в кислоту замедлителей (*ингибиторов*) коррозии. Коррозионная стойкость железа повышается введением легирующих добавок (нержавеющие стали содержат добавки Cr, Ni и других металлов).

Вопросы для повторения

1. Что изучает электрохимия? В чем заключается ее теоретическое и прикладное значение?
2. Что называется удельной электрической проводимостью раствора? Какие факторы влияют на ее величину?
3. Как измеряют на опыте величину удельной электрической проводимости?
4. Что называется эквивалентной электрической проводимостью? Как изменяется ее величина с разбавлением раствора?

5. Что называется абсолютной скоростью иона, подвижностью иона? Сформулируйте закон Кольрауша.
6. Какова причина возникновения э. д. с. в гальванических элементах?
7. Охарактеризуйте схему устройства и принцип работы гальванических элементов Якоби—Даниэля и Вестона.
8. От каких факторов зависит электродный потенциал? Что такое нормальный потенциал; ряд напряжений?
9. Как измеряют на опыте электродные потенциалы?
10. В чем сущность опытного определения э. д. с. гальванических элементов методом компенсации?
11. Охарактеризуйте устройство и работу концентрационных гальванических элементов. Что такое диффузионный потенциал?
12. Как определяют опытным путем водородный показатель (рН) растворов?
13. В чем сущность методов кондуктометрического и потенциометрического титрования?
14. Что такое электролиз? Охарактеризуйте процессы, протекающие на электродах при электролизе расплава и водного раствора хлорида натрия.
15. Сформулируйте законы электролиза. Что называется электрохимическим эквивалентом? Как определить выход по току?
16. Что называется коррозией? В чем сущность электрохимической коррозии металлов?

Раздел II

ОСНОВЫ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Глава IX

УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ



102. Дисперсные системы. Коллоидная химия — физическая химия дисперсных систем

В практике нередко приходится иметь дело с так называемыми дисперсными системами.

Дисперсной системой называется такая двух- или многокомпонентная система, в которой одно вещество (или несколько) находится в состоянии более или менее высокого раздробления и равномерно распределено в окружающей среде (лат. dispersus — рассеянный).

Совокупность раздробленных мелких частиц одного вещества образует *дисперсную фазу*, а окружающее их вещество — *дисперсионную среду*. Примером природной дисперсной системы может служить туман, представляющий собой взвесь мельчайших капелек воды (дисперсная фаза) в воздухе (дисперсионная среда). Дисперсными системами также являются любой коллоидный раствор, дым, пыль, молоко, масло, природные воды, содержащие различные вещества как в виде мельчайших частиц (молекул, ионов), так и в виде более грубых (твердых) частиц, находящихся во взвешенном состоянии (муль).

Дисперсные системы гетерогенны, так как между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой имеется поверхность раздела, обладающая определенным запасом свободной поверхностной энергии.

Степень раздробленности вещества дисперсной фазы, или иначе *степень дисперсности*, — величина, обратная размеру (диаметру) частиц. Другими словами, *степень дисперсности* — это число частиц, которые можно было бы уложить вплотную на расстоянии 1 см. Чем больше степень дисперсности, тем меньше размер частиц дисперс-

ной фазы, и наоборот. Степень дисперсности можно также охарактеризовать удельной поверхностью s_0 :

$$s_0 = S/V,$$

где S — общая поверхность частиц дисперсной фазы; V — объем вещества, подвергнутого дроблению.

Величина S , а следовательно, и s_0 с повышением степени дисперсности быстро растет (см. § 67, табл. 12).

Гетерогенные системы, в которых частицы дисперсной фазы имеют размер больше 10^{-7} м, называют *микрoгетерогенными*. К ним относятся *суспензии* (взвеси твердых частиц в жидкостях) и *эмульсии* (взвеси частиц одной жидкости в другой).

Дисперсные системы, в которых размер частиц дисперсной фазы лежит в пределах 10^{-9} — 10^{-7} м (10^{-7} — 10^{-5} см), называются *коллоидными* или *ультрамикрoгетерогенными системами*.

Классификация дисперсных систем по степени дисперсности приведена в табл. 18.

Таблица 18

Классификация систем по степени дисперсности

Название систем	Размер и характер частиц	Гетерогенность и устойчивость систем
Микрoгетерогенные (грубо-дисперсные) системы (эмульсии, суспензии)	10^{-5} — 10^{-7} м (10^{-3} — 10^{-5} см) Грубые частицы	Гетерогенны, неустойчивы
Ультрамикрoгетерогенные (коллоидные) системы (золи)	10^{-7} — 10^{-9} м (10^{-5} — 10^{-7} см) (100—1 нм) Коллоидные частицы	Микрoгетерогенны, довольно устойчивы (гетерогенность обнаруживается только с помощью ультрамикроскопа)
Молекулярно- и ионно-дисперсные системы (истинные растворы):	10^{-8} — 10^{-9} м (10^{-6} — 10^{-7} см) (10—1 нм)	Гомогенны, устойчивы
а) растворы высокомолекулярных соединений (ВМС);	Цепные макромолекулы и макроионы	Гомогенны, весьма устойчивы
б) растворы низкомолекулярных веществ (NaCl, сахара и др.)	10^{-10} м (10^{-8} см или 0,1 нм) Молекулы, ионы	

Из табл. 18 следует, что чем больше степень дисперсности, тем меньше размер частиц и тем выше устойчивость систем. Другая классификация дисперсных систем была предложена В. Оствальдом и основывается на различии агрегатного состояния дисперсной фазы и дисперсионной среды. По этой классификации возможно 8 разновидностей дисперсных систем (табл. 19).

Из табл. 19 следует, что коллоидные растворы и грубые взвеси — суспензии являются разновидностями имеющихся многочисленных дисперсных систем.

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза		
	газ	жидкость	твердое тело
Газ	—	Аэрозоли — распыленные (жидкие и твердые) вещества (туман, облака)	(дым, пыль)
Жидкость	Пены	Эмульсии (сливочное масло, маргарин, кремы, мази)	Суспензии (взвеси) и коллоидные растворы (золи)
Твердое тело	Пемза, пеностекло, пенопласты	Жемчуг, вода в парафине	Окрашенные стекла, многие сплавы

Неодинаковый размер частиц (см. табл. 18) обуславливает некоторые различия в свойствах грубодисперсных и высокодисперсных (коллоидных) систем (золей). Вместе с этим указанные системы имеют и общие свойства, связанные с наличием поверхности раздела между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. Так, для всех гетерогенных систем во многих случаях большое значение приобретают *поверхностные явления* (в частности *процесс адсорбции*).

Коллоидную химию можно назвать физико-химией гетерогенных дисперсных систем и поверхностных явлений, наблюдаемых на границе раздела фаз в таких системах.

До недавнего времени она являлась одним из разделов физической химии. Однако вследствие исключительно большого значения коллоидных систем и коллоидно-химических процессов, используемых в различных областях науки и техники, и благодаря накоплению огромного теоретического и практического материала, коллоидная химия оформилась в самостоятельную научную дисциплину. Главным предметом коллоидной химии является изучение физико-химических свойств высокодисперсных (простирающихся до молекулярных размеров частиц) систем и происходящих в них процессов. Коллоидная химия как наука гораздо шире, чем учение о коллоидных растворах. Хотя в растворах ВМС размер частиц и соответствует коллоидной степени дисперсности, однако эти соединения образуют гомогенные истинные растворы и не относятся к коллоидным системам. В настоящее время учение о свойствах ВМС и их растворов выделено в самостоятельный раздел науки — *физическая химия высокомолекулярных соединений* (см. § 3). В данном учебнике некоторые свойства растворов ВМС описываются в разделе «Основы коллоидной химии» (см. § 112—116).

Возникновение коллоидной химии как особой науки связывают обычно с именем английского ученого Т. Грэма, который разработал ряд методов приготовления и очистки коллоидных растворов. Изучая в 1861 г. скорость диффузии растворенных веществ и способность их кристаллизоваться из растворов, Грэм предложил все вещества разделить на две группы:

1) *кристаллоиды* — сравнительно быстро диффундирующие вещества, образующие истинные растворы, из которых вещество при определенных условиях может быть выделено в виде кристаллов;

2) *коллоиды* — (от греч. *кола* — клей) — вещества, обладающие малой скоростью диффузии, низким осмотическим давлением и образующие коллоидные растворы, студни или клееподобные аморфные осадки.

Грэм рассматривал коллоиды и кристаллоиды как совершенно обособленные классы веществ, между которыми нет никакого сходства. Однако, как показало дальнейшее развитие науки, деление веществ на коллоиды и кристаллоиды явилось ошибочным. И. Г. Борщев (1869) указал на возможность кристаллического строения частиц, присутствующих в коллоидных растворах. Впоследствии строение коллоидных частиц по типу кристаллических решеток было подтверждено рентгенографически.

На основе теоретических соображений и тщательного экспериментального исследования русский ученый П. П. Веймарн (1904—1916) сделал вывод о том, что *любое вещество можно перевести в коллоидное состояние*, создавая соответствующие условия. Так, например, мыло в воде образует коллоидный раствор, а в спирте — истинный, из которого оно может кристаллизоваться. Высокомолекулярное соединение каучук в органических растворителях образует истинный раствор, а в воде — коллоидно-дисперсную систему (латекс). Все зависит от степени дисперсности. Если удастся раздробить вещество в растворителе до молекул или ионов, то всегда образуется истинный раствор. В коллоидных растворах степень раздробленности меньше, частицы крупнее молекул и ионов и представляют собой скопления (агрегаты) большого числа молекул диспергируемого вещества.

Основоположниками советской коллоидной науки являются А. В. Думанский и Н. П. Песков, разработавшие теорию образования и строения коллоидных частиц и установившие роль сольватных оболочек на поверхности частиц в устойчивости коллоидных систем.

Начало современному учению о роли поверхностных явлений в дисперсных системах было положено работами русского ученого Л. Г. Гурвича (1912). Б. В. Дерягин развил общепринятые в настоящее время теории устойчивости, стабилизации и коагуляции коллоидных систем электролитами. Важными для теории и практики явились работы П. А. Ребиндера и его сотрудников по изучению влияния адсорбционных слоев на свойства различных дисперсных систем. Применяв электронный микроскоп, В. А. Каргин определил размеры и форму коллоидных частиц и проследил за кинетикой их образования.

За последние 10—15 лет в ряде основных проблем учения о дисперсных системах и высокомолекулярных соединениях благодаря работам В. А. Каргина, С. М. Липатова, Б. В. Дерягина, П. А. Ре-

биндера, Б. А. Догадкина, И. И. Жукова и многих других ученых достигнуты столь значительные результаты, что советская коллоидная наука заняла ведущее место в мировой науке.

Большой вклад в развитие коллоидной химии внесли также многие из зарубежных ученых: М. Фарадей, Р. Зигмонди, Дж. Рэлей, И. Лэнгмюр, А. Эйнштейн, Г. Фрейндлих, Т. Сведберг и др.

Огромный интерес к изучению дисперсных систем, ВМС и их растворов объясняется широким распространением их в природе и важной ролью этих систем и процессов в них при производстве ряда ценных технических и пищевых продуктов. Так, например, основу тканей и клеток живых организмов составляют белки, нуклеиновые кислоты, крахмал, целлюлоза и другие вещества, построенные из огромных цепных молекул ВМС.

Природными дисперсными системами являются почва, облака, туман, пыль. Продукты питания (хлеб, молоко, мясо, масло, маргарин и др.), текстильные ткани, искусственные волокна, каучук, резина, кожа, бумага, синтетические смолы, лекарственные вещества, мыло, строительные материалы, краски представляют собой разнообразные дисперсные системы или являются высокомолекулярными соединениями.

Обогащение руд методом флотации, моющее действие мыл и синтетических препаратов, твердение цемента, явления при фотографировании обусловлены протеканием сложных физико-химических процессов в различных дисперсных системах. Широко применяются в сельском хозяйстве и военном деле дымы, туманы и эмульсии.

Многие теоретические выводы и обобщения коллоидной химии, а также ряд методов исследования данной науки широко используются в биохимии, медицине, почвоведении, минералогии, аналитической химии, металловедении, метеорологии и в других науках. Ряд важных научных проблем решается в настоящее время большими коллективами ученых при активном участии химиков-коллоидников: получение новых синтетических материалов, искусственное изменение погоды и климата, улучшение структуры почв, проблема долголетия, борьба со злокачественными опухолями, изучение недр Земли и космического пространства и др.

В настоящее время партией и правительством перед учеными СССР поставлены большие задачи, предусматривающие дальнейшее развитие исследований в области химии для разработки новых экономически выгодных химических процессов и получения веществ и материалов с заданными свойствами.

103. Получение и очистка коллоидных растворов

Благодаря тому что коллоидные растворы занимают по степени дисперсности частиц промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярно-дисперсными системами (см. табл. 18), их можно получать двумя принципиально различными методами: 1) дроблением более грубых по размеру частиц до коллоидной степени дисперсности (*дисперсионный метод*); 2) укрупнением частиц путем со-

единения (конденсации) атомов и молекул под действием остаточных ван-дер-ваальсовых сил притяжения в агрегаты с коллоидной степенью дисперсности (*конденсационный метод*).

Как в том, так и в другом методах необходимы *стабилизаторы* — вещества, создающие защитные адсорбционные слои вокруг частиц. Роль стабилизаторов могут выполнять молекулы или ионы, являющиеся продуктами взаимодействия вещества дисперсной фазы с дисперсионной средой или специальные добавки поверхностно-активных веществ (мыла, ВМС и др.).

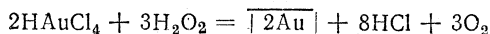
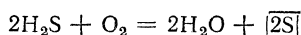
К дисперсионному методу относится *механическое раздробление* веществ в ступке или с помощью коллоидных мельниц различных конструкций, работающих по принципу удара, трения или вибрации. На измельчение материала всегда затрачивается большое количество энергии. Работами П. А. Ребиндера с сотрудниками установлено, что в присутствии малых количеств веществ, способных адсорбироваться в микрощелях твердых материалов, снижается их упругость и прочность, в результате чего уменьшаются внешние усилия при дроблении. Это явление получило название *эффекта Ребиндера*. Результаты работ Ребиндера имеют немалое значение для интенсификации и улучшения ряда технологических процессов (бурение пород, измельчение твердых материалов, обработка металлов давлением и резанием).

Для диспергирования некоторых твердых веществ и жидкостей используют ультразвуковые колебания.

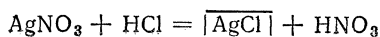
Широко применяется в коллоидной химии *электрическое диспергирование металлов*. С этой целью электроды, сделанные из соответствующих металлов, помещают в жидкую среду, содержащую подходящий стабилизатор, и сближают их до возникновения электрической дуги, пропуская ток 5—10 А. Напряжение на электродах около 100 В. Под влиянием температуры дуги происходит испарение металла и конденсация этих паров в жидкости с образованием золя. Таким путем получают золи многих металлов (Ag, Pt, Au и др.).

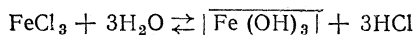
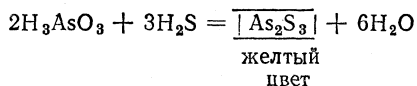
Конденсацию частиц истинных растворов до размеров коллоидных частиц могут вызывать физические и химические факторы: резкое охлаждение паров вещества, замена лучшего растворителя на худший, образование золь при химических реакциях. Так, например, в результате резкого охлаждения воздуха и конденсации водяных паров в осенний период наблюдается образование тумана в природе. Приливая по каплям к воде спиртовой раствор серы, можно получить золь этого вещества в воде.

Часто коллоидные растворы образуются в результате протекания различных химических реакций. Ниже приводится ряд таких реакций (вещество, образующее золь, взято в рамку):



красный
цвет





Образование коллоидных растворов вместо выпадения осадков при проведении анализа крайне нежелательно, так как коллоидные частицы не задерживаются обычными фильтрами и часть вещества при этом теряется.

Процесс кристаллизации веществ состоит из двух стадий: 1) образование мельчайших зародышевых центров во всем объеме раствора; 2) рост этих микрокристаллических агрегатов, приводящий к образованию более крупных кристаллов, выпадающих в осадок.

При получении коллоидных частиц необходимо усиливать стадию образования мельчайших зародышевых центров и подавлять рост микрокристаллических агрегатов, приводящих к образованию более крупных кристаллов, так как размер кристаллов вещества не должен превышать размера коллоидных частиц. Наряду с ростом образовавшихся зародышевых центров происходит возникновение новых микрокристаллических агрегатов. Поэтому частицы в золях оказываются полидисперсными, т. е. имеют различные размеры. При получении золь применяют сильно разбавленные растворы, реакцию ведут при хорошем перемешивании.

Приготовленные золи необходимо очищать от содержащихся в них примесей электролитов, так как эти вещества понижают их устойчивость и мешают изучению свойств. Процесс очистки золь называется *диализом*. Осуществляется он в приборах-диализаторах, содержащих полупроницаемые перегородки, через которые свободно проходят ионы и молекулы низкомолекулярных веществ, но задерживаются более крупные по размеру коллоидные частицы. В качестве полупроницаемых перегородок применяют пленки из коллодия, целлофана, желатины, ацетил-целлюлозы и других веществ. Диффузия ионов электролитов через полупроницаемую пленку в чистый растворитель (обычно в воду) протекает очень медленно. Процесс ускоряется под действием электрического поля и применения проточной воды. Такие более усовершенствованные приборы называются *электродиализаторами*.

На рис. 84 представлена схема одного из применяемых в настоящее время электродиализаторов. Он состоит из трех частей: двух боковых I и I' и средней 2. Перегородки 3 и 3' отделяют среднюю часть от боковых, они непроницаемы для коллоидных частиц, но пропускают воду и ионы электролита. В боковых частях прибора непрерывно циркулирует чистая вода, здесь же помещены электроды 4 и 4'. Коллоидный раствор, содержащий примеси электролитов, наливают в среднюю

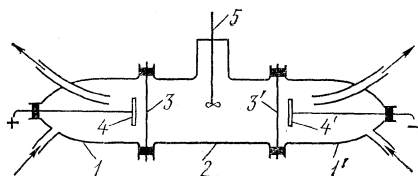


Рис. 84. Схема электродиализатора

часть прибора и хорошо перемешивают мешалкой 5. При пропускании электрического тока ионы перемещаются к соответствующим электродам и уносятся водой. Очистка в этих условиях требует значительно меньше времени, чем без применения электрического тока. Электродиализ осуществляют в промышленности и в лабораторной практике. Этим методом очищают от солей пищевую желатину, клей, красители, дубильные вещества, силикагель и другие технически важные вещества.

Для отделения дисперсионной среды (с целью концентрирования зольей) применяют специальные *ультрафильтры*, пропускающие жидкость и задерживающие коллоидные частицы. Поскольку поры обычной фильтровальной бумаги больше, чем поперечник коллоидных частиц, то в качестве ультрафильтров используют целлофан, фильтровальную бумагу, пропитанную коллоидом, и другие мелкопористые материалы. Ультрафильтрация протекает очень медленно. Поэтому проводят ее под давлением, для чего из расположенного под фильтром сосуда (приемника) откачивают воздух.

104. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов

Работами многих ученых было установлено, что по своим молекулярно-кинетическим свойствам коллоидные растворы качественно не отличаются от истинных растворов низкомолекулярных веществ и обнаруживают лишь количественные различия. Молекулярно-кинетическая теория рассматривает коллоидные растворы как частный случай истинных растворов (дисперсная фаза — растворенное вещество, дисперсионная среда — растворитель).

В коллоидных растворах, как и в истинных, несмотря на наличие более крупных частиц, происходит диффузия, возникают осмотическое давление и другие явления, т. е. золи ведут себя как истинные растворы с весьма крупными частицами растворенного вещества. Для них характерно *броуновское движение*, которое выражается в том, что частицы дисперсной фазы под влиянием ударов молекул дисперсионной среды, находящихся в тепловом движении, приходят в состояние непрерывного хаотического движения. Впервые оно было обнаружено в 1827 г. английским ботаником Т. Броуном у микроскопических частиц пыльцы растений, находящихся в воде. Теория броуновского движения была развита А. Эйнштейном и М. Смолуховским (1905—1909). Броуновское движение свойственно частицам любых веществ, если размеры их достаточно малы. Чем меньше частицы, тем интенсивнее наблюдается броуновское движение.

Особенно заметным броуновское движение становится у частиц коллоидной степени дисперсности. В этом случае в отдельные моменты времени часть ударов молекул жидкости о частицу оказывается некомпенсированной, в результате чего частица совершает пробеги в самых различных направлениях. Интенсивность броуновского движения возрастает с повышением температуры и уменьшением вязкости среды. Вместе с тем оно не зависит от времени и длительности существования

системы. Изучение броуновского движения имело огромное философское значение, так как оно подтвердило реальность существования молекул. Броуновским движением обусловлен процесс диффузии в коллоидных системах.

Диффузия — самопроизвольно протекающий процесс выравнивания концентраций молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их беспорядочного теплового движения (у коллоидных частиц — броуновского движения). Диффузия — необратимый процесс и сопровождается переносом вещества от мест с большей концентрацией в места с меньшей концентрацией. Диффузия возможна лишь в системах с невыравненными концентрациями и заканчивается наступлением равновесия, т. е. достижением равномерного распределения частиц по всему объему. Количественно процесс диффузии в любых системах выражается уравнением

$$m = D \frac{c_2 - c_1}{l} S \tau, \quad (250)$$

где m — количество диффундирующего вещества, кмоль; D — коэффициент диффузии; $c_2 - c_1$ — изменение концентрации вещества в двух слоях системы (кмоль/м³), удаленных друг от друга на расстоянии l , м; $\frac{c_2 - c_1}{l}$ — градиент концентрации, т. е. изменение концентрации в двух слоях, отстоящих друг от друга на расстоянии l м (величина, характеризующая степень невыравненности концентрации вещества в данной системе); S — площадь поперечного сечения, через которую диффундирует вещество, м²; τ — время, с.

Физический смысл коэффициента D можно выяснить, приняв в уравнении (250) $c_2 - c_1 = 1$ кмоль/м³, $l = 1$ м, $S = 1$ м² и $\tau = 1$ с. В этом случае $m = D$, т. е. коэффициент диффузии D равен количеству вещества (кмоль), диффундирующего через 1 м² за одну секунду при градиенте концентрации 1 кмоль/м³ на 1 м и при данной температуре.

В 1906 г. А. Эйнштейн установил зависимость между коэффициентом диффузии и другими физическими величинами систем (смеси газов, раствора или золя), в которых происходит диффузия:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}, \quad (251)$$

где R — молярная газовая постоянная; T — абсолютная температура; N_A — постоянная Авогадро; η — вязкость растворителя, дисперсионной среды или газа; π — отношение длины окружности к диаметру (3,14); r — радиус диффундирующих частиц или молекул (их представляют в виде шариков).

Из уравнения (251) следует, что коэффициент D , характеризующий скорость диффузии, обратно пропорционален размеру диффундирующих частиц. По этой причине при одной и той же температуре скорость диффузии в коллоидных системах в сотни и тысячи раз меньше, чем скорость диффузии молекул в истинных растворах и газах. Зная коэффициент D (его определяют опытным путем) и пользуясь формулой (251), можно найти размеры диффундирующих частиц.

Вследствие броуновского движения и диффузии коллоидные частицы испытывают *смещение*. Расстояние, на которое перемещается коллоидная частица по раствору в данном направлении за время τ , называется *средним смещением* и обозначается через $\bar{\Delta}$. Эту величину можно найти опытным путем.

На основе молекулярно-кинетических представлений А. Эйнштейном и независимо от него М. Смолуховским (1906) была найдена связь между средним смещением частицы $\bar{\Delta}$ за время τ и коэффициентом диффузии:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}. \quad (252)$$

Диффузионный метод определения размера частиц (степени дисперсности) и массы частицы при помощи уравнения (251) используется для изучения коллоидов.

В коллоидных растворах, как и в истинных, проявляется *осмотическое давление*. Для разбавленного раствора неэлектролита согласно (140) осмотическое давление

$$\pi = cRT,$$

где c — молярная концентрация. Она равна числу молекул вещества в единице объема N , деленному на постоянную Авогадро N_A :

$$c = N/N_A,$$

откуда

$$\pi = N \frac{RT}{N_A}.$$

Следовательно, при постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально числу частиц N в единице объема истинного раствора, участвующих в тепловом движении, или числу коллоидных частиц в единице объема, участвующих в броуновском движении.

Поскольку размеры коллоидных частиц во много раз больше размеров молекул, то при одной и той же массе содержащегося в растворе вещества число частиц в единице объема коллоидного раствора в десятки и сотни тысяч раз меньше, чем число молекул в единице объема истинного раствора. По этой причине и вследствие малой концентрации золей осмотическое давление в коллоидных растворах ничтожно мало и с трудом поддается измерению. Результаты опытного определения осмотического давления коллоидных растворов часто сильно искажаются вследствие присутствия в них даже ничтожных примесей (следов) электролитов и растворимых низкомолекулярных веществ. Получить же устойчивые золи без таких примесей не представляется возможным. Поэтому *метод осмометрии* для исследования коллоидных растворов применяется редко. Однако он с успехом используется для изучения свойств растворов ВМС (см. § 116).

Относительно малые концентрации коллоидных растворов обуславливают также ничтожно малые значения всех других величин, за-

висящих от числа частиц в растворе. Так, коллоидные растворы характеризуются чрезвычайно малым понижением упругости пара, ничтожными (не поддающимися опытному измерению) величинами понижения температур замерзания и повышения температур кипения.

105. Оптические свойства коллоидных растворов

По своим оптическим свойствам коллоидные растворы существенно отличаются от истинных растворов низкомолекулярных веществ. Рассмотрим наиболее характерные оптические свойства, присущие коллоидным растворам: *опалесценцию, окраску и эффект Фарадея—Тиндаля*. В основе указанных свойств лежит рассеяние и поглощение (абсорбция) света коллоидными частицами. Если частицы довольно крупные и размер их больше длины волны падающего света, то рассеяние вызывается отражением и преломлением падающих на частицы световых волн. Такой вид рассеяния обуславливает, например, мутность суспензий и эмульсий, видимую невооруженным глазом как в проходящем, так и в отраженном свете. Рассеяние света частицами с коллоидной степенью дисперсности, размер которых меньше длины полуволны света, связано с *явлением дифракции*. Волны света, встречаясь с мелкими частицами, огибают их и рассеиваются во всех направлениях. С этим связаны опалесценция и эффект Фарадея—Тиндаля, которые будут рассмотрены ниже. Поглощение (абсорбция) света зависит от природы вещества. У одних веществ проявляется способность поглощать все лучи падающего белого света (черные тела), другие поглощают лишь некоторую часть спектра (избирательная абсорбция света), наконец, имеются вещества, у которых способность к поглощению света отсутствует (белые и прозрачные тела). Та или иная окраска золей обусловлена избирательностью абсорбции света веществом дисперсной фазы, а также явлением дифракционного светорассеяния.

Большинство коллоидных растворов имеет интенсивную окраску, причем интенсивность ее в десятки и сотни раз больше, чем у молекулярных растворов. Например, золи As_2S_3 — ярко-желтого, Sb_2S_3 — оранжевого, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — красновато-коричневого, золота — ярко-красного цвета. При одинаковых концентрациях интенсивность окраски золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в 20 раз, а красного золя золота в 400 раз больше интенсивности окраски раствора фуксина. Яркая окраска драгоценных камней (рубинов, изумрудов, сапфиров и др.) обусловлена содержанием в них ничтожных количеств примесей тяжелых металлов и их окислов в коллоидно-дисперсном состоянии.

Впервые явление рассеяния света коллоидными частицами наблюдал М. Фарадей на золе золота (1857). Позднее Д. Тиндаль исследовал это явление более подробно на других коллоидных системах. Если через золь пропустить сбоку пучок света и наблюдать из затемненного пространства, то вследствие рассеяния частицами света можно заметить появление характерного светового конуса (рис. 85). Образование расходящегося светового конуса можно также видеть от луча прожектора на темном фоне неба, от луча солнечного света, проникшего через узкую щель в темную запыленную комнату, от автомобиль-

ных фар в туманную погоду и во многих других случаях. В истинных растворах низкомолекулярных веществ рассеяние света ничтожно мало, поэтому при освещении их световой конус не наблюдается. Эффект Фарадея—Тиндаля, таким образом, позволяет решить вопрос, является ли данный раствор коллоидным или истинным.

С явлением рассеяния света коллоидными частицами связана *опалесценция зелей*. Выражается она в появлении некоторой мутноватости и в различии оттенков окраски зелья в проходящем и в отраженном свете. Особенно хорошо наблюдается опалесценция у бесцветных зелей. Так, например, водные золи серы, канифоли и хлорида

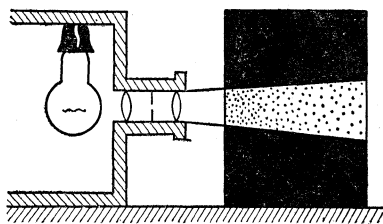


Рис. 85. Эффект Фарадея — Тиндаля

серебра в проходящем свете имеют красновато-желтый оттенок, а в отраженном (т. е. сбоку и на темном фоне) — голубоватый. Количественная характеристика явления опалесценции и эффекта Фарадея—Тиндаля была дана Дж. Рэлеем (1871). Этим ученым найдена зависимость интенсивности рассеянного света I при опалесценции и в конусе Фарадея — Тиндаля от внешних и внутренних факторов. Математически она выражается так:

$$I = I_0 K \frac{Nv^2}{\lambda^4}, \quad (253)$$

где I_0 — интенсивность падающего света; K — постоянная величина для данного зелья, зависит от разности между показателями преломления дисперсной фазы n и дисперсионной среды n_0 ; v — объем частицы; N — число рассеивающих частиц в единице объема (частичная концентрация зелья); λ — длина волны падающего света.

Из уравнения (253) следует, что интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации частиц зелья, сильно зависит от размеров частиц (вторая степень) и особенно от длины волны падающего света (четвертая степень). Чем меньше длина волны падающего света, тем интенсивнее рассеивание его. Так, интенсивность рассеяния синего света ($\lambda = 400$ нм) превосходит интенсивность рассеяния красного света ($\lambda = 760$ нм*) примерно в 5 раз. Этим объясняется опалесценция зелей синим или фиолетовым цветами, голубой цвет неба и морской воды. Опытным путем установлено, что формула (253) имеет ограниченное применение. Так, например, она может быть использована только для зелей, у которых вещество дисперсной фазы не является проводником электричества, и неприменима к металлическим зелям (Au, Ag и др.), поскольку в окраске этих зелей кроме рассеяния решающую роль играет абсорбция света. Для систем с более крупными частицами, чем у типичных зелей, и для грубых взвесей формула Рэлея неприменима.

* 1 нм (нанометр) = 10^{-9} м.

На явлении рассеяния света коллоидными частицами основан один из важных методов исследования высокодисперсных систем — *ультрамикроскопия* (Р. Зигмонди, 1903).

Так как размер коллоидных частиц меньше длины полуволн видимого света, то их невозможно наблюдать в обычном микроскопе. Свет, рассеиваемый частицами, очень слаб и совершенно незаметен при исследовании объекта в проходящем свете. Положение изменяется при применении сильного бокового освещения. В этом случае каждая коллоидная частица становится источником рассеянного света и наблюдается в виде светящейся точки на общем темном фоне. Оптический прибор, позволяющий вести наблюдение за частицами в золях, называется *ультрамикроскопом*. От обычного микроскопа он отличается главным образом способом освещения объекта. Если при микроскопии

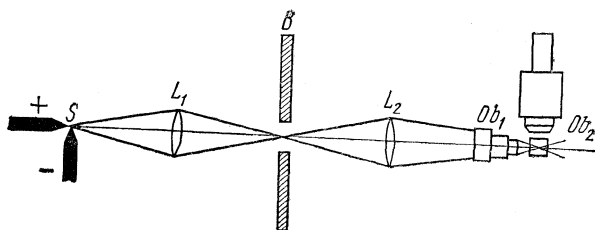


Рис. 86. Схема щелевого ультрамикроскопа

ческих исследованиях изучение объекта производится в проходящем свете, то в ультрамикроскопе он освещается сбоку. Свет от осветителя не попадает в объектив микроскопа и в глаз наблюдателя, поэтому фон поля зрения микроскопа будет темным.

На общем темном фоне становится заметным слабый свет, рассеиваемый коллоидными частицами. Они представляются наблюдателю в виде отдельных светящихся точек, яркость которых в соответствии с формулой (253) будет зависеть от интенсивности падающего света I_0 . Поэтому при ультрамикроскопии для освещения объекта стремятся применять возможно более яркие источники света (например, электрическую дугу).

На рис. 86 изображена схема щелевого ультрамикроскопа. Свет от электрической дуги S при помощи линзы L_1 направляется на раздвижную прямоугольную щель B . Изображение этой щели при помощи линзы L_2 и сильного объектива Ob_1 фокусируется внутри стеклянной кюветы, заполненной разбавленным раствором золя. Рассеиваемый частицами свет попадает в объектив микроскопа Ob_2 , в окуляр и в глаз наблюдателя. С помощью ультрамикроскопа можно наблюдать броуновское движение, по среднему числу светящихся точек, принадлежащих коллоидным частицам, определять число частиц N в единице объема. Зная общую массу диспергированного вещества и найдя N , можно вычислить массу одной частицы, а по массе, учтя плотность вещества, определить объем и размер ее. Однако форму и строение

коллоидных частиц при помощи ультрамикроскопа рассмотреть не удается.

В настоящее время в связи с изобретением *электронного микроскопа* ультрамикроскоп в значительной мере утратил свое значение. В электронном микроскопе освещение объекта производится не световыми лучами, а пучком электронов, фокусируемым действием электрического или магнитного полей. С помощью электронного микроскопа можно достичь увеличения в 200 тыс. раз и более. Это позволяет изучать объекты примерно в 100 раз более мелкие, чем при наблюдении в обычных микроскопах. С помощью электронного микроскопа можно непосредственно видеть коллоидные частицы, макромолекулы и даже объекты размером в несколько атомных диаметров. Электронная микроскопия с успехом применяется для изучения биологических объектов, золей, катализаторов, силикатов, резины, металлов, оксидных пленок, пластических масс и др.

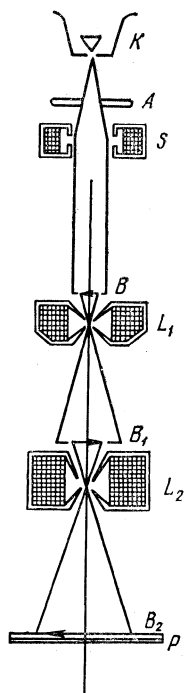


Рис. 87. Схема электронного микроскопа

Получение контрастных изображений в электронном микроскопе обусловлено тем, что различные участки изучаемого объекта неодинаково рассеивают проходящие через них электроны. Для того чтобы электроны не встречали на своем пути иных «препятствий», в микроскопе поддерживается высокий вакуум. Схема электронного микроскопа показана на рис. 87. Пучок электронов от катода K (накаливаемая вольфрамовая нить) через отверстие в аноде A попадает в магнитное поле катушки электромагнита S («Конденсор»), которая направляет его на исследуемый объект B , помещенный в предметной камере. При этом плотные части объекта задерживают и рассеивают электроны, а менее плотные — пропускают их. Прошедшие через

объект B и рассеянные им электроны фокусируются катушкой электромагнита L_1 («Объектив») и дают увеличенное изображение объекта B_1 . Двигаясь дальше, поток электронов проходит третье магнитное поле катушки L_2 («Окуляр»). В результате получается сильно увеличенное изображение объекта — B_2 .

Поскольку поток электронов не может непосредственно наблюдаться глазом, то изображение объекта B_2 принимают на флуоресцирующий экран P . Можно вместо экрана поставить фотопластинку и получать электронные микрофотографии исследуемых объектов.

На измерении интенсивности света, рассеянного частицами вещества, находящимися в растворе, основан *нефелометрический метод анализа (нефелометрия)*.

Из уравнения Рэлея (253) следует, что интенсивность рассеянного частицами света пропорциональна количеству этих частиц в растворе N и размеру их v .

В основе нефелометрических измерений лежит сравнение интенсивности рассеяния света испытуемым образом с интенсивностью рассеяния света некоторым стандартным образом с известной концентрацией. Отношение интенсивности рассеянного частицами света I к интенсивности падающего света I_0 называется мутностью раствора (τ):

$$\tau = I/I_0.$$

Мутность раствора пропорциональна концентрации диспергированного вещества и радиусу его частиц.

При нефелометрических измерениях необходимо, чтобы размер частиц v в стандартном и исследуемом растворах был одинаков. Тогда мутность растворов стандартного ($\tau_{ст}$) и исследуемого (τ_x) при прочих равных условиях будет зависеть только от концентрации взвешенных частиц. В определенной области концентраций зависимость $\tau = f(c)$ является линейной.

Приборы, используемые для нефелометрических измерений, называются *нефелометрами* (рис. 88). Сущность измерений сводится к сравнению мутностей τ_x и $\tau_{ст}$ растворов (исследуемого и стандартного с известной концентрацией $c_{ст}$), налитых в одинаковые цилиндрические кюветы A и B с зачерненным дном. Кюветы с растворами равномерно освещают сбоку. Свет, рассеянный частицами в растворах поступает в сплошные стеклянные цилиндрики (1, 2), погруженные в растворы. Из цилиндриков пучки рассеянного света с помощью призм 3 и 4 направляются в окуляр 5, расположенный сверху прибора и разделенный на две половины. Каждая из его половин освещается светом, поступающим из одной какой-нибудь кюветы. Изменяя высоту освещенной части поднятием или опусканием экранов, добиваются равенства интенсивности света, рассеянного обоими растворами. При этом обе половины окуляра будут одинаково освещены.

Для момента оптического равновесия справедливо равенство

$$\tau_x h_x = \tau_{ст} h_{ст},$$

Мутность τ пропорциональна концентрации c взвешенных частиц. Следовательно,

$$c_x h_x = c_{ст} h_{ст}.$$

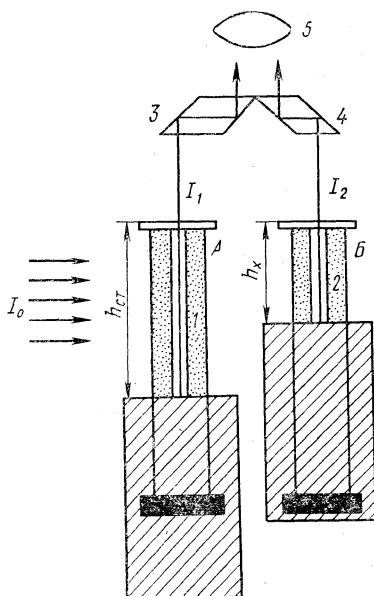


Рис. 88. Схема нефелометра

$$c_x = \frac{c_{\text{ст}} h_{\text{ст}}}{h_x}. \quad (254)$$

Высоты освещенных частей кювет h_x и $h_{\text{ст}}$ отсчитывают по соответствующим шкалам на приборе. Методом нефелометрии определяют малые концентрации тонких взвесей веществ или зольей, трудно измеримые с помощью других методов анализа. Часто истинно растворимые вещества переводят в коллоидное состояние и по степени помутнения среды (нефелометрически) определяют их содержание. Так, в аналитической химии довольно точно производят определение малых количеств ртути, мышьяка, фосфора, сурьмы, хлора, сульфатов и других веществ. Затрата времени на эти определения значительно меньше, чем при весовом анализе, а точность определений выше.

106. Электрокинетические явления. Электроосмос. Электрофорез

Ранее указывалось (см. § 89), что при погружении металлической пластинки в раствор соли того же металла на границе металл—раствор возникает двойной электрический слой, имеющий диффузное строение. Подобное же явление наблюдается на границе любой твердой поверхности с раствором или чистой водой. Например, если погрузить глиняную пластинку в чистую воду, то вследствие адсорбции ионов OH^- , содержащихся в воде, поверхность глины зарядится отрицательно; в слое жидкости, прилегающей к пластинке, диффузно расположатся свободные ионы H^+ , и жидкость приобретает положительный заряд. В возникшем двойном электрическом слое через некоторое время установится равновесие.

В суспензиях и коллоидных растворах носителями двойного электрического слоя являются свободно передвигающиеся в жидкой дисперсионной среде твердые частицы.

Смещение одной из фаз относительно другой (например, при механическом продавливании воды через неподвижную пористую перегородку или же при оседании твердых частиц в неподвижной жидкости) вызывает противодействие системы нарушению установившегося равновесия в форме появляющегося *электрокинетического потенциала* или ζ -потенциала. В данных случаях его называют *потенциалом протекания* и *потенциалом оседания*.

К электрокинетическим также относятся явления *электрофореза* и *электроосмоса*, впервые обнаруженные русским ученым Ф. Ф. Рейссом (1808). Схема опыта Рейсса показана на рис. 89. В комок сырой глины помещали две стеклянные трубки, на дно которых насыпали слой чистого песка, трубки заполнялись водой и в них погружали электроды, соединенные с полюсами источника тока. При пропускании электрического тока через некоторое время Рейсс заметил, что в анодной трубке (+) уровень воды понизился и в ней появились частицы глины (мут), а уровень воды в катодной трубке (—) повысился, причем вода в ней по-прежнему оставалась прозрачной. Явление переме-

щения твердых частиц в электрическом поле относительно неподвижной жидкости к электроду, знак которого противоположен заряду перемещающихся частиц, получило название *электрофореза*.

Поскольку частицы глины в воде приобретают отрицательный заряд (благодаря адсорбции ионов OH^-), то в опыте Рейсса наблюдалось передвижение их к положительному электроду. Гидратированные ионы H^+ диффузного слоя под влиянием электрического тока перемещались к катоду. В силу внутреннего трения это движение передавалось соседним молекулам воды, не связанным с ионами.

Таким образом, в электрическом поле наблюдалось направленное движение жидкости к электроду, знак которого одинаков с зарядом частиц твердой фазы. Это направленное движение жидкости в электрическом поле относительно неподвижной твердой поверхности называется *электроосмосом*. Внешне оно сходно с осмотическим движением жидкости (см. § 50), но причины этих явлений совершенно различны.

Перемещаясь в электрическом поле, частица суспензии (или коллоидная частица) увлекает за собой адсорбционный слой жидкости с содержащимися в нем противоионами, которые нейтрализуют часть заряда поверхности. Избыток заряда, мерой которого является ζ -потенциал, влияет на скорость и направление движения частицы в электрическом поле. Электрокинетический потенциал тесно связан с толщиной двойного электрического слоя. Чем больше толщина, тем больше электрофоретическая скорость частиц и ζ -потенциал.

Измерив опытным путем скорость частиц при электрофорезе u (например, наблюдая за движением частиц с помощью ультрамикроскопа), можно вычислить величину ζ , используя формулу

$$u = \frac{\epsilon H \zeta}{4\pi\eta}, \quad (255)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость; η — вязкость среды; H — градиент потенциала, равный $H = E/l$ (E — величина внешней э. д. с.; l — расстояние между электродами).

Из уравнения (255)

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\epsilon H}. \quad (256)$$

Явления электрофореза и электроосмоса используются в технике. Так, например, электроосмотически производят сушку некоторых пористых материалов (торфа и др.), а также гидротехнических сооруже-

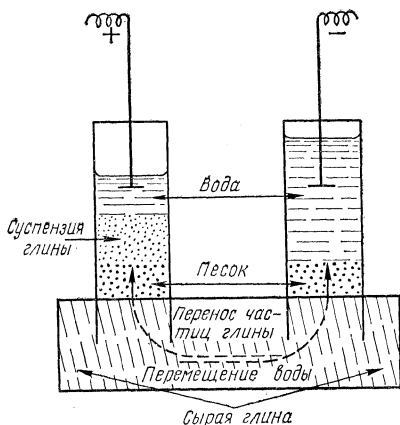


Рис. 89. Схема опыта Рейсса

ний. Электроосмотическое пропитывание пористых материалов (например, древесины) растворами некоторых веществ повышает ценность этих материалов. В производстве кирпича нарезание брусев из сырой глины производят проволокой, имеющей отрицательный потенциал. При этом налипания частиц глины не происходит, так как отрицательно заряженные частицы ее отталкиваются от проволоки; наоборот, вода, содержащая положительные ионы, устремляется к проволоке и обеспечивает хорошую «смазку».

В основе работы электрофильтров лежит электрофоретическое движение частиц пыли в электрическом поле высокого напряжения (до 200 тыс. В). Электрофильтры представляют собой трубчатое устройство с коническим днищем — бункером и металлической проволокой в центре. Стенки фильтра соединены с положительным, а проволока с отрицательным полюсами источника тока. Под влиянием электрического поля происходит ионизация газа; при этом частички пыли заряжаются отрицательно, устремляются к стенкам трубы, где теряют заряд и осыпаются в бункер. В фарфоровом производстве для очистки каолина от примесей используют электрофоретическое движение мелких частиц глины к положительно заряженному вращающемуся барабану. Электрофоретически наносят тонкие слои частиц коллоидных размеров на поверхности металлических деталей (изготовление изолированных нагревательных спиралей, покрытие металлических изделий каучуком). Электрофоретическое движение отрицательно заряженных частиц каучука, содержащихся в латексах (в водных эмульсиях каучука), используется при получении прорезиненных тканей

107. Строение мицелл золей

Пропуская продолжительное время электрический ток через коллоидные растворы, ученым удалось доказать, что частицы различных золей обладают одноименным (либо положительным, либо отрицательным) электрическим зарядом. Наличие одноименного заряда у всех частиц данного золя является важным фактором устойчивости его. Заряд препятствует слипанию, укрупнению и выпадению в осадок коллоидного вещества. Электрический заряд частиц может возникать в результате диссоциации молекул, находящихся на поверхности коллоидной частицы. Однако чаще всего причиной возникновения заряда является процесс адсорбции поверхностью частиц ионов того или иного знака, присутствующих в дисперсионной среде.

В настоящее время общепринятой теорией строения коллоидных частиц является *мицеллярная теория*, разработанная П. П. Веймарном, А. В. Думанским, Н. П. Песковым, С. М. Липатовым и другими учеными. Согласно этой теории всякий золь состоит из двух частей: *мицелл* и *интермицеллярной жидкости*. Под интермицеллярной (т. е. разделяющей мицеллы) жидкостью понимают дисперсионную среду, содержащую растворенные электролиты и неэлектролиты. *Мицелла* — электрически нейтральная структурная коллоидная единица, окруженная двойным слоем ионов. При электрофорезе к электроду перемещается не вся мицелла, а только часть ее, ограниченная адсорбционным

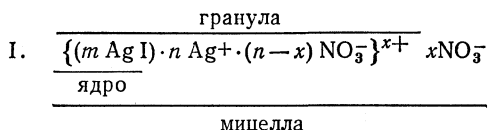
слоем и называемая *гранулой* или *частицей*. Центр и основную массу гранулы составляет *ядро*, обладающее кристаллическим строением. Это скопление большого числа (m) молекул или атомов вещества, образующего данный золь (m достигает сотен и тысяч единиц и зависит от степени дисперсности и размеров атомов и молекул). Вещество ядра нерастворимо в дисперсионной среде. На поверхности ядра из внешней среды адсорбируются ионы того или иного знака. Их называют *ионогенными группами*, или *ионами, определяющими потенциал*. Обычно ионогенные группы содержат элементы, общие с веществом ядра (*правило Пескова—Фаянса*).

Ионы, противоположные по знаку потенциалопределяющим ионам, — *противоионы* — окружают ядро в виде ионного облака, распределяясь между адсорбционным и диффузным слоями. В адсорбционном слое (слой ионов, располагающийся в пленке жидкости, смачивающей поверхность ядра) преобладают *потенциалопределяющие ионы*, а в диффузном — *противоионы*.

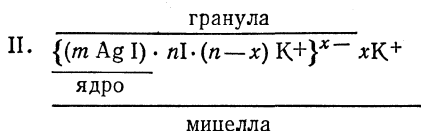
Рассмотрим строение мицелл некоторых золей. Золь иодида серебра получают сливанием очень разбавленных растворов AgNO_3 и KI :



В зависимости от условий получения золь гранулы заряжаются либо положительно, либо отрицательно. При избытке AgNO_3 гранулы имеют положительный заряд, поскольку в данном случае потенциалопределяющими ионами являются $n\text{Ag}^+$. Протвиоионы $n\text{NO}_3^-$ располагаются в адсорбционном слое в количестве $(n - x)$, а в диффузном — x ионов. Так как $n > n - x$, то гранула золь будет иметь положительный заряд:



Тот же золь AgI , полученный при избытке KI , содержит отрицательно заряженные гранулы, так как потенциал определяющими ионами в данном случае являются $n\text{I}^-$:



Более наглядно схемы строения мицелл золь AgI (I и II) показаны на рис. 90. Распределение зарядов в мицелле иодида серебра представлено на рис. 91. На границе адсорбционной (δ) и диффузной частей двойного слоя при движении твердой поверхности относительно жидкости (броуновское движение) возникает ζ -потенциал. Он играет важную роль в выяснении структуры мицеллы. ζ -Потенциал у различных золей составляет 50—70 мВ.

Исследованиями Б. В. Дерягина (1945) установлено, что устойчивость золей обусловлена главным образом наличием сольватных (гидратных) оболочек у ионов диффузного слоя. Обладая упругими свойствами, эти оболочки оказывают как бы раздвигающее («расклинивающее») действие, препятствуя сближению и слипанию гранул.

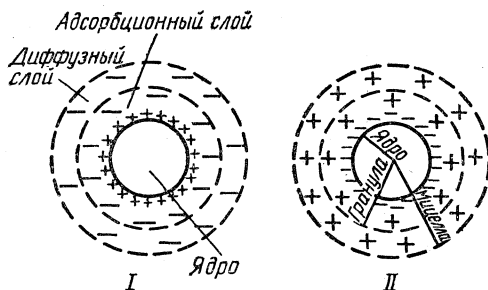


Рис. 90. Строение мицелл золя иодида серебра

Чем толще диффузный слой, тем плотнее сольватная (гидратная) оболочка вокруг одноименно заряженных гранул и стабильнее данный золь. Толщина диффузной части двойного слоя и ζ -потенциал гранул изменяются в зависимости от концентрации прибавленного к золю электролита.

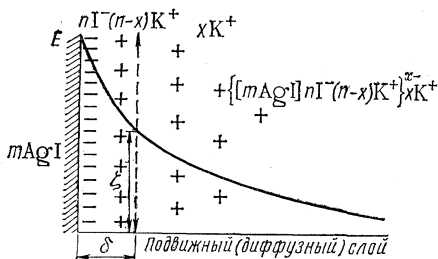
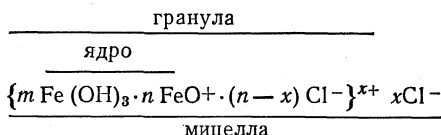


Рис. 91. Распределение зарядов в мицелле иодида серебра

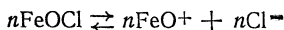
Когда толщина диффузного слоя становится равной нулю и все ионы располагаются в адсорбционном слое δ , то наблюдается *изoeлектрическое состояние* коллоида (гранулы при этом нейтральны).

Мицелла золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, получаемого при гидролизе хлорида железа (III)

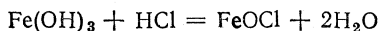
$\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})_3] + 3\text{HCl}$ имеет следующее строение:



Потенциалопределяющими ионами являются n ионов FeO^+ , которые образуются при диссоциации n молекул хлорокиси железа:



В свою очередь FeOCl получается в результате реакции между гидроксидом железа (III) и соляной кислотой, возникающей в процессе гидролиза:



108. Явление коагуляции. Пептизация

Коллоидные растворы в отличие от истинных агрегативно неустойчивы. Обладая сильно развитой поверхностью и избытком свободной энергии, такие системы имеют тенденцию к понижению запаса свободной энергии до некоторого минимума. В коллоидных системах уменьшение удельной поверхности и поверхностной энергии достигается в результате укрупнения частиц. Этот процесс называется *коагуляцией*. Укрупнение частиц приводит к выпадению коллоидного вещества в осадок, т. е. к *седиментации*.

Коагуляция чрезвычайно медленно может происходить сама по себе вследствие того, что мелкие частицы вещества, обладая несколько повышенной растворимостью, постепенно переходят в раствор, а затем осаждаются на более крупных частицах. Чаще всего коагуляция происходит при соударении частиц в результате воздействия различных внешних факторов (повышения температуры, добавки электролитов и др.), приводящих к понижению ζ -потенциала вследствие десольватации (дегидратации) ионов диффузного слоя.

Известно, что при соударении частиц действуют как силы притяжения, так и силы отталкивания. Притяжение обусловлено проявлением ван-дер-ваальсовых сил; отталкивание — наличием одноименного электрического заряда у всех частиц данного золя и упругих жидких сольватных (гидратных) прослоек между ними, действующих в направлении, обратном сближению частиц. При понижении электрического заряда частиц (главным образом ζ -потенциала) до некоторого предела начинают превалировать силы межмолекулярного притяжения, наблюдается слипание сталкивающихся друг с другом частиц, т. е. коагуляция их. Та наибольшая величина ζ -потенциала, при которой коагуляция протекает с заметной скоростью, называется *критической*. Для многих золей она составляет 25—30 мВ. При значениях ζ -потенциала выше 30 мВ золи практически устойчивы. Когда же ζ -потенциал достигает значения ниже критического, золи становятся неустойчивыми и коагулируют с возрастающей быстротой. В *изоэлектрическом состоянии* коагуляция золя протекает с предельно большой скоростью.

Начальная стадия коагуляции, при которой укрупнение частиц еще не вызывает внешних изменений в золе, называется *скрытой коагуляцией*. При явной коагуляции наблюдаются видимые изменения коллоидного раствора (появление мути, хлопьев или осадка, изменение цвета).

Наиболее изучена коагуляция при добавлении к золю электролитов. Установлено, что все электролиты, введенные в достаточном количестве, вызывают коагуляцию золей. Для начала явной коагуляции необходимо прибавить к золю некоторое минимальное количество электролита, называемое *порогом коагуляции* (c). У золей порог коагуляции обычно невелик и выражается долями миллимоля (или мг-экв) на литр золя. Концентрации выше порога приводят к явной и быстрой коагуляции; при концентрациях же электролита ниже порога коагуляция протекает в скрытом виде и медленно. Величина, обратная по-

рогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью* P :

$$P = 1/c,$$

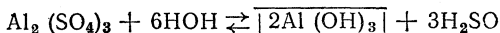
где c — концентрация электролита, соответствующая порогу коагуляции.

Коагуляцию вызывает главным образом один из ионов прибавленного электролита, а именно тот, который противоположен по знаку заряду гранул золя. *Чем выше заряд коагулирующего иона, тем сильнее выражена его коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции (правило Шульце—Гарди)*. Влияние заряда иона сказывается очень сильно. Например, для отрицательного золя As_2S_3 коагулирующая способность катионов K^+ , Ba^{2+} и Al^{3+} выражается соотношением

$$P_{K^+} : P_{Ba^{2+}} : P_{Al^{3+}} \approx 1 : 72 : 540.$$

Изучению процесса коагуляции зольей посвящено много работ. Однако пока еще не создана единая теория, объясняющая все виды коагуляции. Наиболее хорошо согласуется с опытными данными теория устойчивости и коагуляции зольей, предложенная Н. П. Песковым и развитая Б. В. Дерягиным с сотрудниками. Согласно этой теории электролиты, десольватируя (дегидратируя) часть противоионов диффузного слоя, способствуют переходу их в адсорбционный слой, в результате чего уменьшаются толщина диффузного слоя и ζ -потенциал частиц. Сжатие диффузной части двойного слоя влечет за собой понижение механической прочности («расклинивающего» действия) сольватных (гидратных) оболочек диффузных ионов, разъединяющих коллоидные частицы. Все эти факторы вызывают уменьшение сил отталкивания, способствуют слипанию и укрупнению частиц. Важность роли фактора десольватации в процессе коагуляции доказывается опытами по коагуляции зольей неэлектролитами.

Коагуляцию можно наблюдать также, если к одному золю добавить другой золь с противоположным зарядом гранул (*взаимная коагуляция*). В данном случае каждый золь по отношению к другому выполняет роль электролита-коагулятора. При взаимной коагуляции в осадок выпадают совместно частицы обоих зольей. Явление взаимной коагуляции используют в практике при очистке питьевой воды от тонкой взвеси песка, глины и других твердых веществ. К воде добавляют небольшое количество сульфата алюминия. Эта соль, подвергаясь гидролизу, образует положительно заряженный золь $Al(OH)_3$:



Частицы твердых веществ в воде заряжены отрицательно. Вследствие взаимной коагуляции двух зольей происходит быстрое оседание на дно частиц взвеси совместно с осадком $Al(OH)_3$.

Коагуляцию зольей можно вызвать также повышением температуры. Нагревание способствует уменьшению сольватации ионов диффузного слоя мицелл, снижает ζ -потенциал и способствует слипанию частиц при столкновении.

Часто наблюдается процесс, обратный коагуляции, называемый *пептизацией*. Если при коагуляции происходит укрупнение частиц

золя и выпадение их в осадок, то при пептизации частицы осадка, приобретая в результате адсорбции тех или иных ионов одноименный заряд, взаимно отталкиваются друг от друга и переходят в раствор, образуя золь. Вещества, способствующие пептизации осадков, называются *пептизаторами*. Так, например, пептизацию осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можно вызвать добавкой небольших количеств соляной кислоты или хлорида железа (III). При этом в растворе появляются потенциалопределяющие ионы Fe^{3+} или FeO^+ , адсорбирующиеся частицами осадка (см. § 107).

Механизм пептизации в основном сводится к повышению ζ -потенциала дисперсных частиц. Довольно легко пептизируются аморфные и рыхлые осадки ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 и др.). Это приходится всегда учитывать при проведении химического анализа с участием этих веществ. Рыхлые осадки промывают обычно не чистой водой, а водой с добавкой *электролитов-коагуляторов*. Для этой цели, как правило, используются легко разлагающиеся при прокаливании соли аммония (NH_4NO_3 и др.). При осаждении катионов III, IV и V аналитических групп учитывается склонность осадков сульфидов металлов этих групп образовывать коллоидные растворы. Для предотвращения этого нежелательного явления добавляют в качестве электролита-коагулятора хлорид аммония. Иногда пептизацию осадков проводят намеренно с целью получения коллоидных растворов.

Итак, в результате рассмотрения основных свойств коллоидных растворов можно сделать вывод: золи — гетерогенные, термодинамически неустойчивые системы существуют только в присутствии ионов-стабилизаторов, медленно диффундируют, легко и необратимо коагулируют при незначительном добавлении электролитов, отчетливо обнаруживают эффект Фарадея—Тиндаля. Частицы зольей, как правило, слабо взаимодействуют с дисперсионной средой. Истинные растворы гомогенны, термодинамически устойчивы, образуются непосредственным растворением, не способны коагулировать, не обнаруживают опалесценцию и эффект Фарадея—Тиндаля.

Вопросы для повторения

1. Что называется дисперсной системой? Приведите примеры дисперсных систем и укажите, что в них является дисперсной фазой и дисперсионной средой.
2. Чем характеризуется степень дисперсности веществ? Как классифицируют дисперсные системы по степени дисперсности?
3. Что изучает коллоидная химия? Каково значение этой науки?
4. Какими методами получают коллоидные растворы? Что называется диализом, электродиализом, ультрафильтрацией?
5. Что такое броуновское движение?
6. Охарактеризуйте сущность и причины эффекта Фарадея—Тиндаля и явления опалесценции зольей.
7. В чем сущность явлений электроосмоса и электрофореза? Приведите примеры практического использования этих явлений.
8. Каково строение мицелл зольей? Что называется электрокинетическим потенциалом (ζ -потенциалом) и какую роль он играет у коллоидов?
9. Что называется коагуляцией и какие причины ее вызывают?
10. В чем сущность пептизации?
11. Сравните свойства истинных растворов низкомолекулярных веществ и зольей.

Глава X

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ



109. Суспензии

К микрогетерогенным системам относятся дисперсные системы (*суспензии, эмульсии, аэрозоли* и др.), в которых частицы дисперсной фазы крупнее коллоидных частиц (см. табл. 18).

В отличие от коллоидных систем микрогетерогенные системы *седиментационно неустойчивы*. Это означает, что частицы дисперсной фазы в них оседают на дно сосуда не только в результате слипания в более крупные агрегаты, но и сами по себе. Как и коллоидные системы, микрогетерогенные системы обладают значительной удельной поверхностью, поэтому они *агрегативно неустойчивы*. Агрегативную устойчивость таких систем можно повысить введением стабилизаторов, молекулы или ионы которых адсорбируясь на поверхности частиц, уменьшают поверхностную энергию системы и повышают ее устойчивость. Микрогетерогенные системы широко распространены в природе и гораздо чаще используются в практике, чем коллоидные системы.

Рассмотрим некоторые свойства суспензий. *Суспензиями* называются микрогетерогенные системы, в которых дисперсная фаза состоит из твердых частиц, взвешенных в жидкой среде. Получать их можно теми же методами, что и золи: *диспергированием* и *конденсацией*. Однако для практических целей суспензии получают чаще всего диспергированием нерастворимых твердых веществ в жидкой среде или взмучиванием в этой среде предварительно полученного порошка.

Для получения стабильной суспензии необходимо:

- 1) достигнуть требуемую степень дисперсности трудно растворимого вещества в жидкой среде;
- 2) добавкой соответствующих поверхностно-активных веществ добиться, чтобы поверхность частиц дисперсной фазы смачивалась жидкой дисперсионной средой;
- 3) подобрать и ввести подходящий стабилизатор (электролит, поверхностно-активное вещество или защитный высокополимер).

При наличии стабилизатора по границе раздела фаз образуются адсорбционные слои, препятствующие слипанию частиц. В случае полимерных стабилизаторов на поверхности частиц суспензии возникают механически прочные поверхностные студнеобразные пленки,

получившие название *двухмерных студней*. При достаточной концентрации суспензий и стабилизатора-высокополимера поверхностные студнеобразные пленки объединяются в единый пространственный каркас-сетку и вся система застудневает.

Благодаря низкой степени дисперсности в суспензиях почти не проявляется броуновское движение, а такие свойства, как диффузия и осмотическое давление, вообще не обнаруживаются.

Суспензиям не свойственны явление *опалесценции* и *эффект Фарадея—Тиндалля*. Они мутны как в проходящем свете, так и при освещении сбоку. Мутность суспензий обусловлена тем, что размеры частиц больше длины волн световых лучей, поэтому лучи света не огибают частицы, а отражаются от них.

Суспензии, как и золи, обнаруживают сходство по своим поверхностным свойствам. Некоторые суспензии являются хорошими адсорбентами и применяются в качестве катализаторов. Адсорбция ионов частицами суспензии может привести к образованию двойного электрического слоя с определенной величиной ζ -потенциала.

Суспензии широко применяются в различных отраслях народного хозяйства. Ряд ядохимикатов, используемых для борьбы с вредителями и болезнями растений, часто представляют собой ту или иную суспензию. Суспензия металлического никеля широко применяется в качестве активного катализатора при гидрировании растительных масел. Суспензиями являются масляные краски, строительные растворы. Графитовые и угольные суспензии используют для предотвращения образования накипи на котлах. Для облегчения процесса бурения применяют глинистые суспензии. В гончарном, фаянсовом, фарфоровом производствах, в процессах обогащения руд постоянно имеют дело с суспензиями. Агрономическая характеристика почв дается на основе изучения свойств суспензии, полученной взмучиванием почвы в воде.

110. Эмульсии

Эмульсиями называются дисперсные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей. Радиус взвешенных капелек жидкостей в эмульсиях находится в пределах 10^{-3} — 10^{-5} см. Для образования эмульсий берут жидкости, сильно отличающиеся по типу внутримолекулярной связи. Одна из них должна быть ярко выраженной *полярной* жидкостью (обычно ею является вода), а вторая — *неполярная* или *малополярная* (какая-либо органическая жидкость, нерастворимая в воде и называемая независимо от ее химического состава «маслом»). Эмульсии классифицируют либо по характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды (I), либо по концентрации дисперсной фазы в системе (II). Согласно I классификации различают:

1) эмульсии неполярной (слабо полярной) жидкости в полярной, типа «масло» — вода (М/В), или *эмульсии первого рода (прямые)*;

2) эмульсии полярной жидкости в неполярной, типа вода — «масло» (В/М), или *эмульсии второго рода (обратные)*.

Согласно II классификации эмульсии бывают трех видов: разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные (желатини-

рованные). К разбавленным относятся эмульсии, содержащие до 0,1% дисперсной фазы. Диаметр капелек жидкости в них близок к размеру коллоидных частиц и составляет около 10^{-5} см. В концентрированных эмульсиях содержатся сравнительно высокие количества дисперсной фазы (до 74 объемн. %). Размер капелек жидкости в таких системах колеблется в пределах 10^{-4} — 10^{-3} см. К высококонцентрированным относятся эмульсии с содержанием дисперсной фазы более 74 объемн. %. Капельки дисперсной фазы в таких эмульсиях взаимно деформируют друг друга, вследствие чего они приобретают форму многогранников, разделенных тонкими пленками-прослойками дисперсионной среды. Высококонцентрированные эмульсии устойчивы и по своим механическим свойствам напоминают гели, сохраняют свою форму, не растекаются. Эмульсии обычно получают механическим диспергированием одной жидкости в другой в присутствии стабилизирующих веществ — *эмульгаторов*. Иногда эмульсии получают, используя ультразвуковые колебания. Для получения эмульсий с содержанием дисперсной фазы менее 1% по объему в качестве эмульгаторов применяют поверхностно-активные вещества, понижающие поверхностное натяжение на границе раздела двух жидкостей (например, спирты и другие вещества).

Эмульгаторами более концентрированных эмульсий служат вещества, образующие на поверхности капелек эмульгированной жидкости прочные упругие адсорбционные пленки, обеспечивающие устойчивость эмульсии. Обычно для этих целей применяют ВМС и мыла.

При получении эмульсий важно правильно подобрать эмульгатор. Он должен быть подобен той жидкости, которая является дисперсионной средой. Так, например, эмульсии типа М/В стабилизируются растворимыми в воде мылами и ВМС (желатиной, мылами щелочных металлов и др.). Эмульгаторами для получения стабильных эмульсий типа В/М являются мыла и ВМС, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в углеводородах (каучук, полиизобутилен, кальциевые и магниевые мыла и др.). Эмульсии можно стабилизировать тонкими порошками. Твердые эмульгаторы проявляют себя как гидрофильные или гидрофобные вещества. К гидрофильным эмульгаторам относятся глина, мел, гипс, стеклянный порошок. Частицы этих веществ смачиваются водой и стабилизируют эмульсии типа М/В.

Гидрофобные эмульгаторы — порошки, водой не смачиваются, но смачиваются маслом и стабилизируют эмульсии типа В/М (сажа, сульфиды — PbS , HgS , иодиды — PbI_2 , HgI_2 и др.).

Иногда процесс эмульгирования протекает самопроизвольно, без механического диспергирования. Такие эмульсии обычно образуются вблизи критической температуры растворения двух жидкостей (см. § 56) или при введении больших количеств поверхностно-активных веществ, снижающих поверхностное натяжение на границе двух фаз почти до нуля. В данном случае эмульсии образуются под влиянием теплового движения частиц, вполне достаточного для отрыва капелек жидкости. Самопроизвольно образующиеся эмульсии являются термодинамически устойчивыми системами. Примером эмульсий такого вида являются *эмульсолы* — эмульсии некоторых масел, самопроизвольно образующиеся в воде или в водно-спиртовых смесях при наличии в них

10—40% натриевых мыл. Эмульсолы используют в качестве смазочно-охлаждающих жидкостей при обработке металлов.

На процесс эмульгирования помимо природы эмульгатора и рода механического воздействия влияют температура, соотношение фаз и другие факторы. Эмульсии при определенных условиях обнаруживают характерное явление, получившее название *обращения фаз*. Если в эмульсию данного типа при интенсивном перемешивании вводить избыток поверхностно-активного вещества, являющегося стабилизатором эмульсии обратного типа, то первоначальная эмульсия может обращаться, т. е. дисперсная фаза в ней становится дисперсионной средой, а дисперсионная среда — дисперсной фазой. Например, эмульсия типа М/В, стабилизированная олеатом натрия, может быть переведена в эмульсию В/М введением избытка олеата кальция. Эмульсию бензола в воде, стабилизированную мылом щелочного металла, можно превратить в эмульсию воды в бензоле прибавлением к ней при встряхивании небольшого количества хлорида кальция. Образующаяся при этом кальциевая соль мыла, хорошо растворимая в бензоле, стабилизирует эмульсию воды в бензоле.

В адсорбционных слоях молекулы эмульгатора, содержащие в своем составе полярные и неполярные группы (мыла, белки), ориентируются таким образом, что полярные концы их обращены к полярной жидкости, а неполярные — к неполярной.

Обращение эмульсии иногда может быть вызвано длительным механическим воздействием. Так, сбивание сливок (эмульсия типа М/В) приводит в конечном итоге к получению масла (эмульсия типа В/М с малым содержанием воды в виде дисперсной фазы).

Эмульсии агрегативно неустойчивы, так как обладают большой поверхностью раздела. В них может самопроизвольно, но медленно происходить процесс слияния капелек друг с другом (*коалесценция*), приводящий в пределе к полному разрушению эмульсий и расслаиванию жидкостей. На практике нередко приходится искусственно разрушать эмульсии. Этот процесс называется *деэмульгированием*. Деэмульгирование можно осуществлять различными способами: воздействием электрического поля (*электрофорез*), центрифугированием, нагреванием, прибавлением больших количеств электролитов (высаливанием), добавкой более сильных поверхностно-активных веществ, вытесняющих с поверхности капелек эмульгатор, но не образующих прочных адсорбционных пленок (например, амилового спирта для эмульсий первого рода). Разрушение эмульсий при повышении температуры обусловлено десорбцией эмульгатора с поверхности капелек или растворением его в дисперсной фазе.

Эмульсии часто встречаются в природе. К эмульсиям относятся молоко, яичный желток, млечный сок растений — каучуконосов, сырая нефть. Последняя представляет собой эмульсию воды в углеводородных углеводородах, стабилизированную смолами и асфальтенами, хорошо растворимыми в углеводородах. В ряде производств основным технологическим процессом является эмульгирование (парфюмерная промышленность, производство лекарственных веществ, масла, маргарина, майонеза и других продуктов). В сельском хозяйстве химические

средства борьбы с вредителями и сорняками нередко применяют в виде эмульсий. Широко применяются синтетические латексы (водные эмульсии синтетического каучука и искусственных смол) для склеивания материалов, при изготовлении кожзаменителей, для проклеивания бумаги. Эмульсии битума в воде с успехом используются при строительстве и ремонте дорог.

111. Пены

Пенами называются высококонцентрированные грубодисперсные системы газов (или воздуха) в жидкостях.

Пузырьки газов в пенах, имеющие размеры порядка миллиметров (и даже сантиметров), разделены тонкими (размер коллоидных частиц) пленками жидкой дисперсионной среды. Газовые пузырьки взаимно сдавливают друг друга, теряют правильную сферическую форму, в результате чего пена приобретает ячеистую сотовидную структуру. От типичных пен существенно отличаются по свойствам низкоконцентрированные дисперсные системы Г/Ж, в которых отдельные газовые пузырьки находятся на сравнительно больших расстояниях друг от друга (газированная вода, пиво, шипучие вина). Они неустойчивы и существуют непродолжительное время.

Пены получают при продувании газов через жидкости в присутствии стабилизаторов — *пенообразователей*. Пенообразованию способствуют некоторые поверхностно-активные вещества, которые снижают поверхностное натяжение жидкостей и облегчают образование новых жидкостных пленок. Типичными пенообразователями для водных пен являются спирты, жирные кислоты, мыла и особенно белковые соединения. Прочность и продолжительность существования пен зависит от свойств пленочного каркаса, которые в свою очередь определяются природой и количеством присутствующего в системе пенообразователя, адсорбирующегося с двух сторон пленок жидкости. Со временем пленки между пузырьками газа вследствие стекания жидкости утончаются, пузырьки лопаются и пены разрушаются.

Пены характеризуются следующими показателями: 1) *пенистостью*, т. е. отношением объема пены к объему жидкости в виде пленок; 2) *дисперсностью* (средним размером пузырьков и средней толщиной жидкостных пленок); 3) *устойчивостью* (определяется временем самопроизвольного разрушения); 4) *скоростью утончения пленок*.

На устойчивость пен помимо природы и концентрации пенообразователей влияют температура, вязкость раствора, присутствие электролитов, pH. Повышение температуры понижает устойчивость пен. Это объясняется десорбцией пенообразователя с поверхности пленок жидкости, понижением вязкости дисперсионной среды, что способствует более быстрому стеканию жидкости в пленке. Повышение вязкости всегда увеличивает устойчивость пен.

Согласно представлениям Ребиндера, устойчивость пен обусловлена образованием на поверхности жидких пленок высоковязких адсорбционных слоев из молекул пенообразователя, обладающих гелеобразным строением, диффузно проникающими в глубь раствора. Эти слои,

во-первых, замедляют стекание жидкости в пленке, во-вторых, придают пленке высокую вязкость и механическую прочность. Предложены и другие теории, объясняющие устойчивость пен. Однако в настоящее время многие из ученых считают, что вообще не может быть единой теории устойчивости пен и что причины существования пен, полученных с различными пенообразователями при различных условиях, могут быть различными.

Пенообразование в ряде производственных процессов (при нагревании, перемешивании жидкостей) нежелательно, поэтому приходится либо разрушать уже образовавшуюся пену, либо соответствующими мерами не допускать образования ее. Для этого в систему вводят вещества — *пеногасители*, обладающие высокой поверхностной активностью, но не образующие прочных адсорбционных слоев. Пеногаситель вытесняет с поверхности жидких пленок пенообразователь, вследствие чего существование пены становится невозможным. В качестве пеногасителей используют различные спирты, сложные эфиры. Хорошими пеногасителями являются спирты: циклогексанол, амиловый, октиловый и др. Пеногашение можно вызывать нагреванием, механическим воздействием или продуванием воздуха над поверхностью пенящегося раствора.

Во многих случаях пены и пенообразование имеют важное практическое значение. Образование пены является положительным фактором при флотации в процессе обогащения полезных ископаемых, при стирке с использованием мыл и синтетических моющих средств. Пенной можно извлекать содержащиеся в растворах ценные поверхностно-активные вещества.

Пенами являются многие пищевые продукты: хлеб, пастила, зефир и др. Твердые пены: пенопласты, пеностекло, пенобетон — ценные строительные материалы, так как являются хорошими тепло- и звукоизоляторами. Широко используются пены в противопожарном деле. Такие пены содержат в качестве дисперсной фазы тяжелый негорючий газ — диоксид углерода. Пенообразование служит показателем качества шампанских вин, пива и ряда других шипучих напитков.

Вопросы для повторения

1. В чем сходство и отличие микрогетерогенных систем от коллоидных систем?
2. Что называется суспензией? Приведите примеры суспензий.
3. Как получают и стабилизируют суспензии?
4. Охарактеризуйте основные свойства суспензий.
5. Где практически используют суспензии?
6. Что называется эмульсией? Как классифицируют эмульсии?
7. Каковы методы получения и стабилизации эмульсий?
8. В чем сущность явления обращения фаз в эмульсиях?
9. Как искусственно разрушают эмульсии?
10. Каково практическое использование эмульсий?
11. Что такое пены? Какими показателями они характеризуются?
12. Как происходят пенообразование и пеногашение?
13. Где практически используются пены и пенообразование?

Глава XI

РАСТВОРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ (ВМС)

●

112. Особенности растворов высокомолекулярных соединений

До недавнего времени *растворы высокомолекулярных соединений* (ВМС) не совсем правильно относили к золям.

Многочисленные исследования свойств растворов ВМС показали, что эти системы по многим свойствам отличаются от золей и имеют ряд специфических особенностей.

К ВМС относятся: натуральный и искусственный шелк, шерсть, хлопок, синтетические смолы, пластические массы, натуральный и синтетический каучуки, синтетические волокна (капрон, нитрон, лавсан и др.), белковые вещества, крахмал, целлюлоза и ее производные и многие другие.

Высокомолекулярные соединения — вещества, обладающие молекулярной массой от нескольких тысяч до нескольких миллионов атомных единиц масс. Такие огромные по размеру молекулы называют *макромолекулами*. У некоторых ВМС макромолекулы способны диссоциировать с образованием *макроионов*. Примером таких ВМС являются амфотерные полимерные электролиты, в частности водные растворы белков. Имея в своем составе *основные* ($-\text{NH}_2$) и *кислотные* ($-\text{COOH}$) функциональные группы, белковые молекулы проявляют *амфотерные свойства*. В зависимости от pH они диссоциируют по кислотному типу, отщепляя ионы H^+ и образуя *макроанионы* (при $\text{pH} > 7$), или же посылают в раствор ионы OH^- и сложные *макрокатионы* (при $\text{pH} < 7$).

По некоторым признакам растворы ВМС сходны с золями. Размер частиц в растворах ВМС соответствует коллоидной степени дисперсности (10^{-6} — 10^{-7} см). Частицы этих растворов, как и золей, задерживаются полупроницаемыми перегородками при диализе, обладают сравнительно небольшой скоростью диффузии, способны под влиянием внешних факторов коагулировать. Все это послужило основанием причислять такие растворы к золям. Однако исследованиями В. А. Каргина и С. М. Липатова было показано, что растворы ВМС

представляют собой гомогенные истинные растворы, содержащие отдельные макромолекулы или макроионы растворенных веществ. Отличительной особенностью растворов ВМС (по сравнению с золями) является способность частиц взаимодействовать с молекулами растворителя, что выражается термином *лиофильность*. Вследствие этого такие растворы образуются самопроизвольно путем неограниченного набухания, переходящего в обычное растворение.

Процесс растворения ВМС обратим, т. е. после удаления растворителя, например испарением, можно снова получить раствор добавлением новой порции растворителя к сухому остатку. Концентрация растворов ВМС может достигать высоких значений, вследствие чего может быть определено осмотическое давление.

В отличие от зольев растворы ВМС, как и истинные растворы, при неизменных внешних условиях как угодно долго сохраняют агрегативную устойчивость своих частиц. Следовательно, эти системы находятся в устойчивом термодинамическом равновесии, в то время как золи, подчиняясь второму закону термодинамики и обладая повышенным запасом свободной энергии, стремятся перейти в более устойчивое состояние с меньшим запасом энергии путем укрупнения частиц.

В растворах ВМС эффект Фарадея—Тиндаля обнаруживается не совсем четко вследствие того, что показатель преломления сольватированных частиц растворенного вещества n мало отличается от показателя преломления растворителя n_0 , поэтому разность $n - n_0 \rightarrow 0$, а интенсивность рассеяния света растворами ВМС незначительна (см. § 105). По этой же причине макромолекулы невозможно обнаружить под ультрамикроскопом.

Золи представляют собой *суспензоиды*. В большинстве случаев дисперсной фазой в них являются твердые частицы, обладающие кристаллическим строением, а дисперсионной средой — жидкость (Т—Ж). Растворы ВМС в своем поведении подобны двойным жидким системам (Ж_I—Ж_{II}) с типичными случаями ограниченной и неограниченной взаимной растворимости. Например, до 55° С ацетилцеллюлоза ограничено растворяется в хлороформе, и раствор расслаивается на две фазы. Выше 55° С наблюдается неограниченная смешиваемость, т. е. к растворам ВМС, как и к растворам низкомолекулярных веществ, применимо *правило фаз* (работы В. А. Каргина). К золям оно неприменимо, так как они относятся к неравновесным системам.

Высокомолекулярные соединения способны в одних условиях образовывать истинные растворы, в других же дают типичные коллоидные растворы. Так, например, можно получить золь желатины в спирте, золи нитроцеллюлозы в воде, каучука в воде (латексы) и др.

Растворы ВМС наряду с проявлением сходных свойств с истинными растворами и золями имеют ряд специфических особенностей, обусловленных присутствием в них макромолекул сильно вытянутой формы (повышенная вязкость, студенистость, набухание и другие свойства). Растворы ВМС следует рассматривать как промежуточное звено между золями и истинными растворами низкомолекулярных веществ (см. табл. 18).

113. Явление набухания ВМС

Процесс растворения высокомолекулярных соединений сопровождается явлением *набухания*. Это самопроизвольный процесс поглощения ВМС низкомолекулярной жидкости — растворителя, приводящий к значительному увеличению массы и объема взятого образца.

С точки зрения современной теории набухание и растворение ВМС рассматриваются как процесс смешения двух жидкостей: растворителя и ВМС, находящегося в переохлажденном жидком состоянии. При набухании ВМС молекулы растворителя проникают в глубь его. Этому способствует неплотная структура ВМС, состоящая из нитевидных и изогнутых макромолекул, переплетенных друг с другом. Молекулы низкомолекулярной жидкости, проникая вглубь, заполняют свободные пространства между макромолекулами, отодвигая их друг от друга и ослабляя межмолекулярное взаимодействие. Образовавшиеся «щели» заполняются новыми молекулами растворителя. В результате увеличиваются объем и масса образца. Так, например, при набухании желатины в воде объем увеличивается в 14 раз.

Если препятствовать увеличению объема, то развивается значительное давление, называемое *давлением набухания*.

Обозначим массу взятого образца до набухания через m_0 , а массу его после набухания — через m , тогда отношение $\frac{m - m_0}{m_0}$ называется *степенью набухания* (выражается в процентах). Измеряя весовым или объемным методом степень набухания во времени, можно проследить за кинетикой процесса.

Различают *неограниченное* и *ограниченное* набухание. При неограниченном набухании макромолекулы, достаточно отодвинутые друг от друга, начинают отрываться и переходить в раствор. Так набухают каучуки в бензоле, нитроцеллюлоза в ацетоне, белок в воде. Ограниченное набухание не оканчивается растворением. При всех температурах вулканизированный каучук ограниченно набухает в органических растворителях. Это объясняется наличием в структуре этого полимера поперечных связей между макромолекулами (за счет атомов серы), препятствующих отрыву и переходу их в раствор. Желатина при комнатной температуре набухает в воде ограниченно, а при повышении температуры — неограниченно.

Набухание ВМС носит избирательный характер. Оно наблюдается только в жидкостях с близким к ним химическим строением. Так, углеводородные полимеры хорошо набухают и растворяются в жидких углеводородах (в бензине, бензоле и др.). Полимеры, содержащие в своем составе полярные группы, набухают в полярных растворителях: воде, спиртах, карбоновых кислотах, альдегидах.

На первой стадии набухания небольшое количество полярных молекул растворителя взаимодействует с полярными группами ВМС. Процесс сопровождается выделением теплоты — *теплоты набухания* — и сжатием системы (объем набухшего вещества оказывается меньше суммарного объема ВМС и поглощенной жидкости). В последующие мо-

менты большое число молекул растворителя внедряется в промежутки между макромолекулами уже без выделения теплоты.

На степень и скорость набухания ВМС в данном растворителе влияют следующие факторы: температура, давление, рН среды, присутствие посторонних веществ (особенно электролитов), степень измельчения, «возраст» вещества.

При повышении температуры скорость набухания увеличивается, а степень предельного набухания уменьшается. Это хорошо согласуется с принципом Ле-Шателье (процесс набухания экзотермичен). С повышением давления степень набухания всегда повышается, что также вытекает из принципа Ле-Шателье, поскольку набухание сопровождается уменьшением суммарного объема системы (см. § 78). Влияние рН среды изучалось для белков и целлюлозы. Оказалось, что минимум набухания наблюдается в изоэлектрической точке (для желатина при рН4,7). Объясняется это тем, что в изоэлектрической точке заряд макромолекул белков минимален, а также минимальна и степень гидратации белковых ионов. Изучалось влияние электролитов для белков и целлюлозы. В результате было установлено, что на набухание в большей степени оказывают влияние анионы, чем катионы электролитов. Одни анионы усиливают, другие ослабляют набухание веществ. В кислой среде все анионы уменьшают набухание. Влияние концентрации ионов H^+ и солей на набухание практически используется в процессе дубления кож, при варке целлюлозы, в производстве дубильных веществ из древесной коры.

Увеличение степени измельченности влияет на скорость набухания, так как это вызывает увеличение поверхности соприкосновения набухающего вещества с растворителем и скорости проникновения молекул растворителя в глубь его. Влияние «возраста» или свежести ВМС особенно важно для белков. Чем свежее ВМС, тем больше степень и скорость набухания его. Уменьшение этих показателей связано с явлением старения ВМС, причиной которого обычно является образование межцепных связей и изменение структуры.

Набухание играет большую роль в жизни животных и растений, а также в ряде технологических процессов. Так, например, в начале процесса пищеварения происходит набухание пищевых веществ под влиянием механических и химических факторов организма. Сокращение мышц, образование опухолей, эластичность стеблей растений объясняются набуханием соответствующих тканей. Типичным процессом набухания является приготовление пищи с применением повышенных температур и давлений.

В процессе получения различных клеящих веществ: столярного, резинового клея, крахмального клейстера, различных лаков — важную роль играет предварительное набухание высокомолекулярных веществ в подходящих растворителях. Набухание происходит в процессе дубления кож, в производстве целлюлозы, в процессе схватывания цемента. Действие так называемых *пластификаторов*, повышающих эластичность и температурный интервал высокоэластичного состояния веществ, основывается на процессе набухания. Пластификаторами являются низкомолекулярные жидкости, близкие к данному ВМС по хи-

мическому составу и добавляемые в относительно небольших количествах. Поглощаясь веществом, пластификатор раздвигает цепи, ослабляет действие сил притяжения между макромолекулами, чем способствует увеличению гибкости цепей.

114. Высаливание ВМС. Студни. Явление защиты

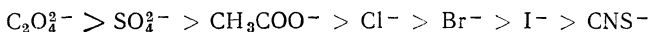
При определенных условиях в растворах ВМС, так же как и у зольей, можно наблюдать укрупнение частиц, т. е. *процесс коагуляции*. Однако в отличие от зольей период *скрытой* коагуляции растворов ВМС весьма продолжителен, иногда даже вовсе не переходящий в *явную* форму. Явная коагуляция раствора ВМС может протекать в форме *высаливания* или *застудневания*.

Высаливание — это выделение в осадок растворенного вещества, вызываемое добавкой к раствору больших количеств нейтральных солей. Если для коагуляции зольей требуется ничтожно малое количество электролитов (миллимоль/л), то для высаливания ВМС расходуются очень большие количества солей (нередко концентрация достигает насыщения). Высаливание из растворов ВМС существенно отличается от коагуляции зольей электролитами. В данном случае процесс не связан с понижением ζ -потенциала до критического, поскольку у растворов ВМС он почти не играет никакой роли. Высаливание наступает вследствие нарушения сольватной связи между макромолекулами ВМС и растворителем, т. е. вследствие *десольватации частиц*. Это приводит к постепенному понижению растворимости ВМС и в конечном итоге к выпадению его в осадок.

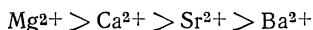
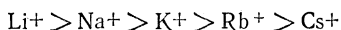
Высаливающее действие электролита проявляется тем сильнее, чем больше степень сольватации его ионов, т. е. чем выше его способность десольватировать макромолекулы ВМС. Коагуляцию растворов ВМС вызывают оба иона прибавленного электролита. Высаливающим действием обладают не только соли, но также все вещества, способные взаимодействовать с растворителем и понижать растворимость ВМС. Например, хорошо высаливают желатину из водных растворов ацетон и спирт, так как они легко связываются с водой и тем самым дегидратируют частицы желатины.

По высаливающему действию ионы электролитов располагаются в *лиотропные ряды*:

ряд анионов



ряд катионов



Высаливающее действие ионов в приведенных рядах усиливается справа налево. Часто осаждение полимера проводят, приливая к раствору жидкость, в которой он менее растворяется («осадитель» или «нерастворитель»). Чем ниже растворимость ВМС в данном растворителе, тем быстрее и полнее происходит высаливание. У одного

и того же полимера растворимость зависит от длины макромолекул. Чем больше их длина и молекулярная масса, тем меньше растворимость и легче происходит высаливание частиц. Это свойство используют при анализе *полидисперсных систем*. Постепенно прибавляя к раствору возрастающие количества осадителя, можно выделить из раствора отдельные фракции частиц. Высаливание применяют во многих технологических процессах (в мыловарении, при выделении красок и каанифоли, в производстве искусственных волокон).

Часто явная коагуляция растворов ВМС происходит в форме *застудневания*. При этом осадка не образуется, а вся система, утрачивая текучесть, переходит в особое промежуточное состояние, называемое *гелем* или *студнем*. Застудневание может происходить: 1) в результате проявления между сближающимися частицами сил межмолекулярного притяжения; 2) за счет объединения макромолекул, происходящего под влиянием возникающих между ними водородных связей; 3) под воздействием добавок посторонних веществ, способствующих образованию дополнительных химических связей («сшивающих мостиков») между макромолекулами ВМС. Процесс сцепления макромолекул во всех случаях приводит к образованию единого агрегата — сплошной структурной сетки из частиц ВМС, захватывающей полностью весь объем растворителя. Образовавшаяся система не расслаивается на две фазы и довольно прочна по отношению к механическим воздействиям.

Студни (гели) могут образовывать также коллоидные частицы таких веществ, как SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , V_2O_5 и др.

В зависимости от природы веществ, образующих студни, различают *хрупкие гели* и *эластичные гели (студни)*. Хрупкие гели построены из жестких частиц. Типичным представителем является гель кремниевой кислоты. При высушивании хрупкие гели почти не изменяют свой объем, но приобретают большую хрупкость и пористость.

Благодаря сильно развитой поверхности сухие хрупкие гели являются хорошими адсорбентами (силикагель). При внесении в любую жидкость сухие хрупкие гели впитывают ее, не изменяя своего объема, поэтому их называют *ненабухающими*. Эластичные гели, или студни, образованные гибкими цепными макромолекулами желатины, агар-агара, каучука и других полимеров, по свойствам значительно отличаются от хрупких гелей. Благодаря гибкости цепей в пространственной сетке такие студни не теряют своей эластичности при высушивании. Они способны поглощать не любую жидкость (каучук — органические растворители, желатина — воду). Поглощение жидкости сопровождается увеличением массы и объема ВМС, т. е. набуханием. Набухание может иногда переходить в полное растворение ВМС.

На процесс застудневания влияют концентрация ВМС в растворе, температура, примеси других веществ, особенно электролитов. С повышением концентрации ВМС уменьшаются расстояния между частицами и скорость застудневания увеличивается. Для каждой системы при данной температуре существует некоторая концентрация, ниже которой она не застудневает. Так, для желатины при комнатной температуре предельной концентрацией является 0,7—0,9%, для агар-агара—

0,2%. С понижением температуры уменьшается скорость движения макромолекул, вследствие чего облегчается процесс их сцепления, приводящий к застудневанию. Эти факторы используют на практике при изготовлении пищевых студней, желе и других изделий.

Электролиты влияют на процесс застудневания. По своему действию анионы можно расположить в ряд застудневания, аналогичный ряду высаливания.

На скорость застудневания белков (как и на процесс высаливания их) влияет рН среды. Наибольшую скорость эти процессы имеют в изoeлектрической точке (при $\zeta = 0$).

Благодаря большому содержанию жидкости в структуре студней в них возможны процессы диффузии и протекание химических реакций. Так, например, в водных студнях, содержащих 95—99% воды от их массы, диффузия происходит почти с такой же скоростью, как и в чистой воде. Это свойство используют в электрохимии для приготовления удобных в работе электролитических мостиков из студня агар-агара с добавкой KCl (см. § 94). Однако диффузия в студнях все же отличается от диффузии в жидкостях, так как в студнях отсутствует перемешивание и невозможно образование конвекционных потоков, которые почти всегда имеют место в жидких растворах. Это обуславливает своеобразность протекания химических реакций в студнях. Так, в разных участках студня различные реакции могут протекать независимо одна от другой. Если один из продуктов реакции является твердым труднорастворимым веществом, то в студне наблюдается *периодическое осаждение этого вещества (кольца Лизеганга)* вместо образования осадка по всему объему.

Студни и студнеобразование играют большую роль в жизни животных и растений. Студнями являются мясо, творог, простокваша, мармелад, кисель и многие другие пищевые продукты. Студнеобразование и студни находят широкое применение в производстве товаров народного потребления, например в производстве вискозного, ацетатного шелка, искусственной кожи, резиновых изделий, столярного клея и др.

Обладая большой устойчивостью по отношению к действию электролитов, растворы ВМС, будучи прибавлены в определенном количестве к золям, значительно повышают их агрегативную устойчивость. Это явление получило название *защитного действия* или *защиты*. Так, например, добавка к красному золю золота небольшого количества желатины во много раз повышает устойчивость его против коагулирующего действия электролитов (сильно возрастает порог коагуляции). Защищенный золь может существовать в растворе в больших концентрациях, чем незащищенный. В некоторых случаях защищенные золи даже становятся обратимыми. Примером может служить медицинский препарат протаргол (защищенный золь серебра). После удаления растворителя он превращается в сухой коллоидный порошок, растворимый затем в любых количествах воды.

Защитное действие растворов ВМС зависит от природы вещества и природы защищаемого им золя. Количественно оно характеризуется так называемым *золотым числом*, которое выражается минимальным числом миллиграммов сухого ВМС, которое предохраняет 10 см³

красного гидрозоль золота от перемены окраски при добавлении к нему 1 см^3 10%-ного раствора хлорида натрия. Защитное действие различных ВМС весьма различно. Особенно высоким защитным действием обладают белки. Явление защиты играет важную роль в ряде физиологических процессов. Так, например, защитные вещества белкового характера удерживают в мелкодисперсном состоянии находящиеся в крови труднорастворимые фосфат и карбонат кальция. При некоторых заболеваниях содержание защитных веществ в крови понижается, что приводит к выпадению указанных солей в осадок (образование камней в почках, печени, отложение солей на суставах). Многие лекарственные вещества являются защищенными золями (колларгол, протаргол и др.). О применении ВМС для стабилизации суспензий см. § 109. В фотографии используют светочувствительные коллоидные препараты бромида серебра, защищенные желатиной. Широко применяется желатина как защитное вещество в пищевой промышленности.

115. Вязкость растворов ВМС

По характеру вязкого течения жидкостные дисперсные системы делятся на две группы:

1) *бесструктурные системы*, частицы которых более или менее свободны и почти не взаимодействуют друг с другом (растворы низкомолекулярных веществ, разбавленные эмульсии, суспензии и золи);

2) *структурированные системы* — содержат частицы, взаимодействующие друг с другом и с дисперсионной средой (растворы ВМС, концентрированные эмульсии и суспензии).

Системы первой группы подчиняются законам Пуазейля и Ньютона (см. § 13): количество жидкости, протекающей через капилляр в единицу времени, изменяется прямо пропорционально давлению, а коэффициент вязкости является величиной постоянной и не зависит от градиента скорости или давления, приложенного к капиллярному вискозиметру.

Структурированные системы не подчиняются законам Пуазейля и Ньютона. Вычисленная по соответствующему уравнению вязкость таких систем имеет переменное значение и является функцией градиента скорости. У таких систем чем выше давление, под которым происходит истечение жидкости по капилляру, тем больше скорость истечения, т. е. тем ниже величина вязкости, найденная опытным путем. При рассмотрении поведения структурированных систем речь идет о *кажущейся, или эффективной, вязкости* $\eta_{\text{каж}}$, так как истинная вязкость жидкости от скорости истечения не зависит. Аномальное вязкое течение жидких систем второй группы обусловлено возникновением в их объеме *внутренних структур*.

Наиболее благоприятные условия для образования таких структур наблюдается в растворах ВМС, так как в большинстве случаев макромолекулы ВМС имеют линейное строение, причем длина их намного превышает размеры в других направлениях. Даже при небольшой концентрации раствора под влиянием межмолекулярных сил макрочастицы прочно сцепляются и переплетаются друг с другом, образуя про-

странственную молекулярную сетку-каркас, препятствующую истечению раствора по капилляру вискозиметра. С повышением давления рыхлый молекулярный каркас разрушается, нити макромолекул распрямляются и ориентируются своей длинной осью в направлении потока, в результате чего понижается гидродинамическое сопротивление и увеличивается скорость истечения раствора. Вычисленная по уравнению Ньютона или Пуазейля вязкость падает с увеличением приложенного давления до тех пор, пока не произойдет достаточно полная ориентация частиц. При дальнейшем повышении давления скорость истечения в некотором интервале значений градиента скорости не изменяется, а затем начинает возрастать вследствие перехода ламинарного истечения жидкости в турбулентное. Аналогичная зависимость вязкости от скорости течения наблюдается у концентрированных эмульсий и суспензий с палочкообразной, эллипсоидной или пластинчатой формами частиц. Капельки дисперсной фазы в эмульсиях с возрастанием приложенного давления и увеличением скорости истечения удлиняются, превращаясь из шариков в эллипсоиды. Это облегчает истечение и ведет к понижению вязкости.

Рассмотрим влияние концентрации на вязкость бесструктурных и структурированных систем.

Для бесструктурных систем зависимость вязкости от концентрации выражается уравнением А. Эйнштейна (1906):

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi), \quad (257)$$

где η — вязкость золя или истинного раствора; η_0 — вязкость чистого растворителя; φ — объемная концентрация дисперсной фазы в 1 см^3 .

Из уравнения (257) следует, что между вязкостью системы и содержанием в ней дисперсной фазы существует линейная зависимость. Результаты, вычисленные из уравнения (257), хорошо согласуются с опытными данными при малых концентрациях дисперсной фазы и сферической форме частиц.

Для растворов ВМС формула Эйнштейна неприменима. Измеренная на опыте вязкость растворов ВМС всегда значительно выше вычисленной по уравнению (257) и не растет линейно с ростом концентрации (особенно сильный рост вязкости наблюдается в области высоких концентраций). Вязкость растворов ВМС возрастает при стоянии. Все эти аномалии происходят из-за склонности растворенных высокомолекулярных веществ к образованию структур. При нагревании и механическом воздействии прочность внутренних структур уменьшается и вязкость растворов ВМС падает. На вязкость растворов ВМС сильное влияние оказывают малые добавки некоторых минеральных веществ. Например, небольшие количества солей кальция очень сильно повышают вязкость растворов нитроцеллюлозы и желатины.

Для разбавленных растворов ВМС с длинными молекулами Г. Штаудингер нашел следующую зависимость между вязкостью и концентрацией вещества в растворе:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K_{\text{ж}} Mc, \quad (258)$$

где $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ — *удельная вязкость* $\eta_{уд}$ (она показывает относительное приращение вязкости чистого растворителя при прибавлении к нему высокомолекулярного вещества); M — молекулярная масса вещества; c — концентрация раствора; K_m — константа для каждого полимергомологического ряда (порядка 10^{-4}).

По уравнению (258), представленному в виде

$$M = \frac{\eta_{уд}}{K_m c}, \quad (259)$$

можно вычислять молекулярную массу ВМС (см. § 116).

Концентрацию раствора выражают в основных молях (кмоль) на литр (m^3). *Основной моль* — число граммов, равное молекулярной массе мономера, из которого была получена молекула высокополимера. Например, у полиэтилена «основной» мольный раствор должен содержать 28 г высокополимера в 1 л (или 28 кг в $1 m^3$).

Иногда вязкость растворов ВМС выражают через *приведенную вязкость*.

Уравнение (259) можно представить в следующем виде:

$$\eta_{уд}/c = K_m M.$$

Отношение $\eta_{уд}/c$ называется *приведенной* (к единице концентрации) *вязкостью*. Казалось бы, что приведенная вязкость для одного и того же полимера не должна зависеть от концентрации. Однако исследования показали, что приведенная вязкость обычно возрастает с повышением концентрации высокополимера, причем это возрастание в интервале небольших концентраций происходит по прямой (рис. 92). Возрастание значения $\eta_{уд}/c$ объясняется взаимодействием макромолекул между собой. Отрезок, отсекаемый прямой (рис. 92) на оси $\eta_{уд}/c$, соответствует величине так называемой *характеристической вязкости*. Она обозначается символом $[\eta]$ и представляет собой приведенную вязкость при бесконечно большом разбавлении раствора:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{уд}}{c}. \quad (260)$$

Характеристическую вязкость находят графически и по ее величине определяют молекулярные массы ВМС (см. § 116).

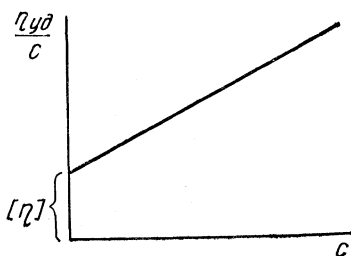


Рис. 92. Зависимость приведенной вязкости от концентрации

116. Определение молекулярной массы высокомолекулярных соединений

Молекулярная масса — важная характеристика всякого высокомолекулярного соединения, обуславливающая все основные его свойства. Поскольку в процессе получения ВМС образуются смеси полимеров с различными длинами цепей, а следовательно, и с различной молеку-

лярной массой (смеси полимергомологов), приходится говорить о некоторой средней молекулярной массе. Для определения молекулярной массы ВМС применимы почти все физико-химические методы, используемые для определения молекулярной массы низкомолекулярных веществ: криоскопический, эбулиоскопический, осмотический, диффузионный, вискозиметрический и др. В указанных методах применяются растворы ВМС в подходящих растворителях. Все методы определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений можно разделить на две группы: 1) криоскопический, эбулиоскопический, осмотический (см. § 50, 52), основанные на вычислении молярной концентрации раствора, т. е. на определении числа частиц в навеске ВМС) 2) диффузионный, вискозиметрический методы, основанные на вычислении среднего размера частиц в растворе.

Осмотический метод заключается в следующем: по величине гидростатического давления, при котором прекращается переход растворителя в раствор (см. § 50), измеряют осмотическое давление раствора ВМС, а затем используют уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = \frac{m}{M} RT,$$

где m — масса растворенного ВМС, содержащегося в 1 л раствора; M — его молекулярная масса.

Так как при определении осмотического давления пользуются довольно концентрированными растворами, то в уравнение Вант-Гоффа вводят поправку β , учитывающую проявление сил межмолекулярного притяжения:

$$\pi = \frac{m}{M} RT + \beta m^2. \quad (261)$$

Измерив осмотическое давление двух растворов с различным содержанием вещества m_1 и m_2 и пользуясь уравнением (261), можно вычислить M . Данный метод применим для определения молекулярной массы до 150 000 а. е. м.

Вискозиметрический метод является самым простым и наиболее применимым на практике методом определения средней молекулярной массы ВМС. В этом случае с помощью капиллярного вискозиметра (см. рис. 14) определяют вязкость исследуемого раствора и, используя уравнение Штаудингера (259), вычисляют M :

$$M = \frac{\eta_{уд}}{K_m c}.$$

Предварительно находят константу K_m для полимергомологического ряда, членом которого является данный полимер. С этой целью криоскопическим методом определяют молекулярную массу какого-либо низшего гомолога данного полимергомологического ряда. Затем, измерив вязкость нескольких растворов этого вещества, находят среднее значение K_m для данного ряда. Зная K_m , по величине вязкости можно определять молекулярную массу любого полимера (члена данного гомологического ряда). Однако K_m не является постоянной величиной

и зависит от молекулярной массы полимера. K_m уменьшается с увеличением M . Поэтому результаты, вычисленные по уравнению (259), не являются достаточно точными. Уравнение Штаудингера практически применимо лишь для веществ с молекулярной массой не более 30 000 а. е. м. Уменьшение постоянной K_m с увеличением молекулярной массы обусловлено тем, что молекулы большей длины способны сильнее изгибаться и тем самым оказывают относительно меньшее сопротивление потоку.

В настоящее время чаще всего молекулярные массы ВМС по данным вискозиметрических определений рассчитывают по уравнению Марка—Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha, \quad (262)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость (см. § 115); K — коэффициент, постоянный для раствора данного полимергомологического ряда в данном растворителе; α — величина, характеризующая форму макромолекул (степень изгиба, скрученности макромолекул ВМС в растворе).

Для жестких макромолекул, имеющих форму палочек, $\alpha = 1$ и тогда уравнение (262) переходит в уравнение, аналогичное уравнению Штаудингера. Для гибких макромолекул, имеющих форму, близкую к сферической, $\alpha \approx 0,5$. Если же $\alpha = 0$, то уравнение (262) переходит в уравнение Эйнштейна (257), согласно которому вязкость не зависит от размера частиц. Величины K и α для данного ряда полимергомологов определяют следующим образом. Сначала для двух полимергомологов данного гомологического ряда опытным путем находят удельную вязкость ($\eta_{уд}$) при различных концентрациях (температура и давление постоянны). Затем по графикам в координатах $\frac{\eta_{уд}}{c}$ — c для каждого полимергомолога при $c \rightarrow 0$ находят характеристические вязкости $[\eta_1]$ и $[\eta_2]$ (см. рис. 92). Для тех же двух полимергомологов в том же растворителе каким-либо из методов (например, криоскопическим) определяют их молекулярные массы M_1 и M_2 .

С учетом (262) $[\eta_1] = KM_1^\alpha$ и $[\eta_2] = KM_2^\alpha$. Решением системы полученных уравнений находят постоянные K и α .

Определив эти величины и произведя вискозиметрические измерения, можно по уравнению (262) вычислить молекулярную массу любого другого полимергомолога гомологического ряда и оценить форму макромолекул высокомолекулярного соединения.

Наиболее проверенным и теоретически обоснованным методом определения молекулярной массы ВМС, а также размеров частиц суспензий и золей является *метод ультрацентрифугирования*. Современная ультрацентрифуга — сложное устройство, приводящееся во вращение с помощью электрического привода. Взвешенные частицы в золях и суспензиях, а также макромолекулы в растворах ВМС подчиняются закону Стокса (см. § 13). В спокойной среде под действием силы тяжести они оседают с постоянной и малой скоростью. Для ускорения оседания необходимо создать силовое поле в сотни тысяч раз больше, чем поле земного притяжения. Такое поле создается при быстром вращении ротора центрифуги. При сравнительно небольших скоростях ($\approx 20\,000$

об/мин) в растворе, помещенном в кювету, происходит распределение частиц по высоте, т. е. устанавливается *седиментационное равновесие*. При этом концентрация вещества от дна сосуда к верхним слоям системы постепенно уменьшается*.

В полидисперсных системах при седиментационном равновесии у крупных частиц наблюдается более сильное изменение концентрации по высоте, чем у мелких.

Изучая седиментационное равновесие (определяя по высоте раствора плотность, коэффициент преломления или какие-либо другие физические величины), можно сделать заключение о фракционном составе суспензии или ВМС, определить среднюю молекулярную массу растворенного вещества. При большем числе оборотов происходит оседание (седиментация) частиц. Так осуществляют разделение высокомолекулярных соединений, содержащих макромолекулы данного вещества разной длины, на отдельные фракции. С помощью ультрацентрифуги удалось доказать однородность молекул большинства природных белков, исследовать свойства ферментов, гормонов, вирусов, установить молекулярную степень дисперсности частиц в растворах ВМС и решить ряд других важных для развития науки вопросов. Методом ультрацентрифугирования можно исследовать также растворы низкомолекулярных веществ. Размеры молекул ВМС с очень большой молекулярной массой ($\sim 10^6$ — 10^7) можно определять также с помощью электронного микроскопа (см. § 105).

Вопросы для повторения

1. Какие вещества относятся к высокомолекулярным соединениям? Каково значение ВМС?
2. Сравните свойства растворов ВМС со свойствами истинных растворов низкомолекулярных веществ и зольей.
3. Что называется набуханием и какие факторы влияют на этот процесс?
4. В чем сущность процессов высаливания и застудневания?
5. Каковы основные свойства студней?
6. В чем сущность явления защиты?
7. В чем особенность вязкого течения растворов ВМС?
8. Что называется удельной, приведенной и характеристической вязкостью раствора ВМС?
9. Как определяют молекулярную массу ВМС осмотическим методом?
10. Какова сущность вискозиметрического определения молекулярной массы ВМС?

Литература

- Бесков С. Д. Технохимические расчеты. «Высшая школа», 1966.
Борнацкий И. И. Основы физической химии. Киев, «Техника», 1966.
Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1964.
Гамеева О. С. Физическая и коллоидная химия. «Высшая школа», 1969.
Галинкер Н. С., Медведев П. И. Физическая и коллоидная химия. «Высшая школа», 1972.

* Подобное явление наблюдается в атмосфере; концентрация воздуха по мере удаления от поверхности Земли уменьшается.

- Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии, т. I—II. М., «Химия», 1966.
- Головинцев А. Г. и др. Техническая термодинамика и теплотехника. М., «Машиностроение», 1970.
- Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М., «Химия», 1969.
- Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К. М. Мищенко и А. А. Равделя. Л., «Химия», 1967.
- Кузнецов В. В. Физическая и коллоидная химия. «Высшая школа», 1968.
- Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М., Изд-во АН СССР, 1940.
- Ларионов Н. П. Общая теплотехника. М., Изд-во литературы по строительству, 1966.
- Липатов С. М. Физико-химия коллоидов. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
- Люди русской науки. Очерки о выдающихся деятелях естествознания и техники, т. I—II. М.—Л., ОГИЗ, Гостехиздат, 1948.
- Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа, М.—Л., «Химия», 1964.
- Марченко Р. Т. Физическая и коллоидная химия. «Высшая школа», 1965.
- Мурзаков В. В. Основы технической термодинамики. «Энергия», 1973.
- Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. Изд-во МГУ, 1961.
- Пасынский А. Г. Коллоидная химия. «Высшая школа», 1963.
- Писаренко А. П., Поспелова К. А., Яковлев А. Г. Курс коллоидной химии. «Высшая школа», 1961.
- Раковский А. В. Введение в физическую химию. М., Госхимиздат, 1938.
- Рибиндер П. А. «Поверхностно-активные вещества», М., «Знание», 1961.
- Рипс С. М. Основы термодинамики и теплотехники. «Высшая школа», 1968.
- Чертов А. Г. Международная система единиц измерения. М., «Росвузиздат», 1963.
- Черняк О. В. Основы теплотехники и гидравлики. «Высшая школа», 1969.
- Шелудко А. Коллоидная химия. М., ИЛ, 1960.
- Эмануэль Н. М. Химическая кинетика. М., «Знание», 1966.
- Лабутин А. А. Краткие сведения о международной системе единиц измерения (СИ). Киев, «Вища школа», 1975.

Сухой насыщенный пар и вода на кривой насыщения (по давлениям)

$H, \text{ м}^2 (\text{Па})$	$t, ^\circ\text{C}$	$v', \text{ м}^3/\text{кг}$	$v'', \text{ м}^3/\text{кг}$	$\rho'', \text{ кг}/\text{м}^3$	$t', \text{ кДж}/\text{кг}$	$t'', \text{ кДж}/\text{кг}$	$t_{\text{исп}}, \text{ кДж}/\text{кг}$	$S', \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	$S'', \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$
980,7	6,698	0,0010001	131,7	0,007593	28,18	2513	2485	0,101	8,980
1471	12,737	0,0010007	89,64	0,01116	53,39	2524	2471	0,1914	8,835
1961	17,204	0,0010013	68,26	0,01465	72,21	2532	2460	0,2563	8,732
2942	23,772	0,0010027	46,52	0,02149	99,65	2545	2444	0,3504	8,584
3922	28,641	0,0010041	35,46	0,02820	120,0	2554	2433	0,4183	8,480
4904	32,55	0,0010053	28,73	0,03481	135,4	2561	2424	0,4718	8,399
5884	35,82	0,0010064	24,18	0,04135	150,1	2566	2417	0,5162	8,337
6864	38,66	0,0010074	20,92	0,04780	161,9	2571	2410	0,5544	8,283
7845	41,16	0,0010084	18,45	0,05421	172,4	2575	2403	0,5839	8,231
9807,0	45,45	0,0010101	14,95	0,05691	190,3	2583	2393	0,6448	8,156
11770	49,06	0,0010116	12,59	0,07946	205,3	2584	2385	0,6916	8,095
13730	52,18	0,0010130	10,88	0,10041	218,4	2595	2378	0,7318	8,039
15690	54,94	0,0010144	9,604	0,1163	230,0	2596	2371	0,7672	7,997
17650	57,41	0,0010157	8,600	0,1284	240,3	2605	2364	0,7989	7,952
19610	59,67	0,0010169	7,789	0,1383	249,8	2608	2359	0,8249	7,914
29420	64,56	0,0010195	6,317	0,1583	270,2	2617	2347	0,8880	7,838
29420	68,68	0,0010221	5,324	0,1878	287,5	2624	2336	0,9387	7,775
33340	71,57	0,0010237	4,735	0,2112	299,5	2629	2330	0,9743	7,720
35300	72,94	0,0010245	4,488	0,228	305,2	2631	2327	0,9906	7,713
39220	75,42	0,0010261	4,066	0,2459	315,8	2636	2320	1,021	7,676
49040	80,86	0,0010296	3,299	0,3031	338,6	2644	2305	1,084	7,600
58840	85,45	0,0010327	2,781	0,3595	358,0	2653	2295	1,140	7,537
68640	89,45	0,0010355	2,409	0,4152	374,6	2660	2284	1,187	7,487
78450	92,90	0,0010381	2,156	0,4704	389,5	2665	2275	1,228	7,440
88240	96,18	0,0010405	1,904	0,5252	403,0	2669	2267	1,264	7,403
98070	99,09	0,0010428	1,725	0,5797	415,3	2674	2259	1,297	7,364
107800	101,76	0,0010448	1,578	0,6338	426,5	2679	2252	1,326	7,335
117700	104,25	0,0010468	1,455	0,6876	437,1	2682	2246	1,355	7,305
127500	106,56	0,0010487	1,350	0,7411	446,8	2686	2240	1,381	7,276
137300	108,74	0,0010505	1,259	0,7944	456,0	2689	2233	1,405	7,251
147100	110,79	0,0010521	1,180	0,8474	464,7	2693	2228	1,428	7,230
156900	112,73	0,0010538	1,111	0,9001	473,2	2696	2222	1,449	7,209
166600	114,57	0,0010554	1,050	0,9524	480,6	2699	2218	1,469	7,188

176 500	116, 33	0, 0010370	0, 9957	1, 004	488, 3	2702	2213	1, 488	7, 168
186 300	118, 01	0, 0010385	0, 9464	1, 057	495, 3	2704	2208	1, 507	7, 150
196 100	119, 62	0, 0010600	0, 9019	1, 109	502, 4	2706	2204	1, 524	7, 134
205 900	121, 16	0, 0010614	0, 8616	1, 161	508, 7	2708	2200	1, 540	7, 117
215 700	122, 65	0, 0010627	0, 8249	1, 212	515, 0	2711	2195	1, 557	7, 103
225 500	124, 65	0, 0010640	0, 7913	1, 264	521, 2	2712	2191	1, 571	7, 089
235 400	125, 48	0, 0010653	0, 7604	1, 315	527, 1	2714	2187	1, 586	7, 073
245 100	126, 79	0, 0010666	0, 7319	1, 366	533, 0	2716	2183	1, 601	7, 060
255 000	128, 08	0, 0010678	0, 7055	1, 417	538, 6	2717	2180	1, 614	7, 047
264 800	129, 34	0, 0010690	0, 6809	1, 469	544, 1	2719	2176	1, 628	7, 034
274 600	130, 55	0, 0010702	0, 6580	1, 520	548, 9	2722	2173	1, 641	7, 021
294 200	132, 88	0, 0010726	0, 6160	1, 621	559, 0	2725	2166	1, 665	7, 000
313 700	135, 08	0, 0010748	0, 5807	1, 722	568, 2	2728	2160	1, 688	6, 976
333 400	137, 18	0, 0010769	0, 5486	1, 823	577, 5	2730	2153	1, 709	6, 958
353 000	139, 18	0, 0010790	0, 5198	1, 924	585, 9	2733	2147	1, 731	6, 937
392 200	142, 92	0, 0010829	0, 4708	2, 124	601, 6	2738	2136	1, 769	6, 904
411 800	144, 68	0, 0010847	0, 4497	2, 224	609, 2	2740	2131	1, 787	6, 887
431 500	146, 38	0, 0010866	0, 4305	2, 323	616, 7	2743	2125	1, 805	6, 871
451 100	148, 01	0, 0010884	0, 4129	2, 422	623, 6	2745	2120	1, 822	6, 858
470 700	149, 59	0, 0010902	0, 3966	2, 521	630, 5	2746	2115	1, 838	6, 842
490 400	151, 11	0, 0010918	0, 3818	2, 619	636, 8	2748	2111	1, 853	6, 829
588 400	158, 08	0, 0011000	0, 3214	3, 111	663, 3	2756	2088	1, 923	6, 766
686 400	164, 17	0, 0011071	0, 2778	3, 600	693, 7	2764	2069	1, 985	6, 716
784 500	169, 61	0, 0011140	0, 2448	4, 085	717, 6	2768	2050	2, 033	6, 670
882 400	174, 53	0, 0011202	0, 2190	4, 567	738, 9	2773	2033	2, 086	6, 628
980 700	179, 04	0, 0011262	0, 1980	5, 050	758, 8	2777	2018	2, 130	6, 595
1, 078, 106	183, 20	0, 0011318	0, 1808	5, 531	777, 5	2781	2003	2, 170	6, 561
1, 177, 106	187, 08	0, 0011372	0, 1663	6, 013	794, 9	2784	1989	2, 208	6, 531
1, 275, 106	190, 71	0, 0011425	0, 1540	6, 494	810, 6	2787	1976	2, 243	6, 501
1, 373, 106	194, 13	0, 0011475	0, 1434	6, 974	826, 2	2789	1963	2, 276	6, 477
1, 471, 106	197, 35	0, 0011524	0, 1342	7, 452	840, 3	2792	1951	2, 306	6, 452
1, 569, 106	200, 43	0, 0011572	0, 1261	7, 931	854, 1	2794	1939	2, 335	6, 427
1, 666, 106	203, 35	0, 0011618	0, 1189	8, 410	867, 6	2795	1928	2, 362	6, 406
1, 765, 106	206, 14	0, 0011662	0, 1125	8, 889	880, 0	2796	1916	2, 389	6, 384
1, 863, 106	208, 81	0, 0011707	0, 1068	9, 366	892, 3	2798	1905	2, 413	6, 368
1, 961, 106	211, 38	0, 0011751	0, 1016	9, 843	903, 8	2799	1895	2, 437	6, 348
2, 059, 106	213, 85	0, 0011794	0, 09676	10, 33	915, 4	2800	1885	2, 461	6, 331

Н/м ³ (Па)	t, °C	ρ', м ³ /кг	ρ'', м ³ /кг	ρ'', кг/м ³	i', кДж/кг	i'', кДж/кг	i _{исп} , кДж/кг	S', кДж/(кг·К)	S'', кДж/(кг·К)
2,157·10 ⁶	216,23	0,0011834	0,09244	10,82	926,6	2801	1874	2,484	6,313
2,255·10 ⁶	218,53	0,0011874	0,08848	11,30	936,7	2801	1865	2,504	6,296
2,354·10 ⁶	220,75	0,0011914	0,08486	11,78	947,1	2802	1855	2,525	6,281
2,451·10 ⁶	222,90	0,0011953	0,08150	12,27	957,2	2802	1845	2,545	6,265
2,555·10 ⁶	224,99	0,0011992	0,07838	12,76	967,2	2803	1835	2,559	6,247
2,648·10 ⁶	227,01	0,0012030	0,07550	13,24	976,6	2803	1826	2,583	6,236
2,746·10 ⁶	228,98	0,0012067	0,07282	13,73	985,4	2803	1818	2,601	6,223
2,844·10 ⁶	230,89	0,0012105	0,07032	14,22	994,2	2803	1809	2,618	6,205
2,942·10 ⁶	232,76	0,0012142	0,06798	14,71	1003,0	2803	1801	2,636	6,193
3,137·10 ⁶	235,35	0,0012215	0,06370	15,70	1021,0	2803	1783	2,668	6,167
3,334·10 ⁶	239,77	0,0012285	0,05993	16,69	1037,0	2803	1766	2,700	6,144
3,530·10 ⁶	243,04	0,0012355	0,05655	17,68	1052,0	2803	1751	2,730	6,122
3,727·10 ⁶	246,17	0,0012424	0,05351	18,69	1067,0	2802	1735	2,758	6,101
3,922·10 ⁶	249,18	0,0012493	0,05078	19,69	1081,0	2801	1719	2,786	6,080
4,118·10 ⁶	252,07	0,0012561	0,04828	20,71	1096,0	2800	1704	2,813	6,058
4,315·10 ⁶	254,87	0,0012629	0,04601	21,73	1110,0	2799	1689	2,834	6,039
4,511·10 ⁶	257,56	0,0012696	0,04394	22,76	1123,0	2798	1675	2,863	6,016
4,707·10 ⁶	260,17	0,0012762	0,04203	23,79	1136,0	2797	1660	2,887	5,999
4,904·10 ⁶	262,70	0,0012826	0,04026	24,84	1149	2795	1646	2,910	5,982
5,394·10 ⁶	268,69	0,0012986	0,03639	27,48	1179	2790	1612	2,965	5,936
5,884·10 ⁶	274,29	0,0013147	0,03312	30,19	1208	2786	1579	3,016	5,898
6,374·10 ⁶	279,54	0,0013307	0,03035	32,94	1234	2781	1545	3,064	5,861
6,804·10 ⁶	284,48	0,0013466	0,02798	35,74	1260	2774	1514	3,111	5,824
7,355·10 ⁶	289,17	0,0013626	0,02589	38,62	1285	2768	1482	3,154	5,792
7,845·10 ⁶	293,62	0,0013787	0,02405	41,58	1310	2762	1452	3,196	5,757
8,335·10 ⁶	297,86	0,0013951	0,02242	44,60	1333	2753	1420	3,234	5,724
8,824·10 ⁶	301,92	0,0014115	0,02097	47,69	1356	2746	1390	3,273	5,690
9,315·10 ⁶	305,80	0,0014283	0,01966	50,86	1378	2737	1356	3,310	5,656
9,807·10 ⁶	309,53	0,0014453	0,01846	54,17	1400	2729	1329	3,346	5,627
1,078·10 ⁷	316,58	0,001481	0,01638	61,03	1442	2710	1269	3,416	5,594
1,177·10 ⁷	323,15	0,001518	0,01462	68,40	1482	2689	1208	3,481	5,505
1,275·10 ⁷	329,30	0,001558	0,01314	76,13	1522	2668	1148	3,545	5,446
1,373·10 ⁷	335,09	0,001600	0,01182	84,60	1560	2644	1084	3,607	5,389

1,471.107	340,56	0,001644	0,01067	93,74	1599	2619	1021	3,667	5,330
1,569.107	345,74	0,001693	0,009626	103,9	1637	2591	954,1	3,727	5,267
1,666.107	350,66	0,001750	0,008680	115,2	1677	2560	883,5	3,787	5,192
1,765.107	355,35	0,001812	0,007804	128,1	1717	2524	806,9	3,849	5,134
1,863.107	359,82	0,001889	0,00697	143,4	1759	2482	723,0	3,913	5,058
1,961.107	364,08	0,00199	0,00618	161,9	1806	2433	626,9	3,984	4,967
2,059.107	368,16	0,00213	0,00535	187,0	1862	2370	508,3	4,066	4,862
2,157.107	372,1	0,00239	0,00438	228,0	1938	2270	329,9	4,184	4,706
2,177.107	372,8	0,00248	0,00416	240,0	1963	2242	279,3	4,215	4,651
2,197.107	373,6	0,0265	0,00384	260,0	2001	2187	185,5	4,283	4,590

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция** 188, 189, 200
Абсолютная скорость движения ионов 235
Автокатализ 186
Агрегатные состояния вещества 11
Адсорбция
 — ионов 194, 195
 — отрицательная 190
 — положительная 190
 — характерные признаки 188, 189
Адсорбенты 188, 189, 200
Азеотропные смеси 156, 158
Аккумуляторы
 — кислотные 269, 270
 — щелочные 271
Активаторы 185, 189
Активные центры катализатора 200
Анализ (методы)
 — кулонометрический 267
 — нефелометрический 288, 290
 — термический (сплавов) 122
 — физико-химический 40, 131
 — хроматографический 197
Анизотропность свойств 45
Антифризы 149, 150

Броуновское движение (в коллоидных растворах) 282

Ван-дер-ваальсовы силы 50
Вискозиметр 41
Водородный показатель (pH) (определение)
 — с водородным электродом 261—262
 — с хингидронным электродом 263—264
Водородная связь 50, 51, 138, 203
Возгонка (сублимация) 49
Высаливание 308
Выщелачивание 165
Вязкость (внутреннее трение)
 — возникновение 39
 — измерение 41
 — приведенная 313
 — размерность 39
 — удельная 313
 — характеристическая 313

Газ(ы)
 — идеальный 15
 — реальный 15
 — сжижение 29
Гальванический элемент
 — Вестона 246—247
 — концентрационный 256—257
 — необратимый 248
 — обратимый 248
 — теория возникновения э. д. с. 243—244
 — Якоби — Даниэля 245—246
Гранула (строение) 293

Давление
 — критическое 29
 — насыщенного пара 43
 — пара над растворами нелетучих веществ 144
 — приведенное 29
Двойной электрический слой
 — возникновение 243, 244, 290
 — строение 244—245
Депрессия раствора 144
Дефлегмация 154
Дефлегматоры 153
Диаграмма
 — $T - S$ 95
 — $i - S$ 107
 — $i - d$ 109
 — с нестойким соединением 130
 — плавкости 124
 — фазовая 118
 — $Bi - Cd$ 124—125
Диаграмма
 — $AgNO_3 - H_2O$ 127
 — $Mg - Ca$ 128
Диализ 281
Дисперсные системы (классификация)
 — по агрегатному состоянию 277
 — по степени дисперсности 276
Дисперсионная среда 275
Дисперсная фаза 275
Диффузия 283
Закон(ы)
 — Авогадро 24, 25
 — Бойля — Мариотта 21, 22
 — Гей — Люссака 23, 24
 — Гесса и следствия закона 71—73
 — Генри (Генри — Дальтона) 167—168
 — Дальтона 31
 — действия масс 171—172
 — I закон Коновалова 152
 — II закон Коновалова 158
 — I закон термодинамики 59, 60
 — II закон термодинамики 83, 87, 89
 — Кирхгофа 76
 — Кольрауша 237
 — распределения 164
 — разведения 239, 240
 — Рауля 144
 — Шарля 23, 24
 — Застудневания 309
Защитное действие ВМС 310—311
Золотое число 310

Изобары 24
Изотерма(ы)
 — адсорбции 192
 — идиального газа 22, 23
 — реального газа 28, 29
Изохоры 24
Изоэлектрическое состояние 294, 295
Идеальные жидкие смеси 150
Ингибиторы 185, 211
Инициатор 207, 208
Иониты 195, 196

Катализ(а)
 — гетерогенный 198
 — гомогенный 185, 186
 — применение в технике 184
 — теории 186, 201—203
Каталитические реакции 184
Каталитические яды 185, 200
Коагуляция зольей 295—296
Коалесценция 301
Коллоидная химия 277
Компоненты систем 115
Коррозия металлов
 — защита 273
 — химическая 271—272
 — электрохимическая 272
Коэффициент
 — внутреннего трения (вязкости) 38, 39
 — диффузии 283
 — изотонический 141
 — поверхностного натяжения 34
 — полезного действия (термический) 84, 86
 — Пуассона (показатель адиабаты) 55, 65
 — сжимаемости 30
Кривая растворимости $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 136
Кривые охлаждения жидкостей 46
Криоскопии (метод) 147
Кристаллические решетки
 — атомные 48
 — ионные 47, 48
 — металлов 49
 — молекулярные 49
Курнаков Н. С. (исследования) 131

Лифильность 305
Лизегенга кольца 310
Лнотропные ряды 308

Макромолекулы 304
 Мицелла (строение) 292
 Молекулярно-кинетическая теория идеаль-
 ных газов
 — основные допущения 18
 — основное уравнение 21
 Молярная газовая постоянная
 — размерность (СИ) 16
 — физический смысл 62
 Монокристаллы 46
 Набухание
 — неограниченное 306
 — ограниченное 306
 Обращение фаз в эмульсиях 301
 Окраска зольей 285
 Опалесценция 286
 Опыт рейса 290—291
 Осмометр (схема) 139
 Осмос 139
 Осмотическое давление
 — законы 140
 — измерение 138—140
 — коллоидных растворов 284
 — растворов ВМС 313
 Основной моль 313
 Пар
 — влажный насыщенный 98
 — перегретый 99
 — сухой насыщенный 99
 Парциальные
 — давление 31
 — объем 31
 Пассивирование металлов 273
 Пенообразователи 302
 Пены 302
 Пептизация 296, 297
 Перегонка
 — по вакуумам 44, 163
 — простая 153
 — с водяным паром 162
 — фракционная (дробная) 153
 Переохлаждение жидкости 47
 Период полупревращения 178, 179
 Плазма 12
 Плазмохимия 14
 Пластификаторы 307
 Поверхностная энергия 34
 Поверхностно-активные вещества 36, 190
 Поверхностно-неактивные вещества 190
 Подвижность ионов 236
 Показатель политропы 67
 Получение зольей (методы)
 — дисперсионный 279
 — конденсационный 280—281
 Полупроницаемые перегородки 138, 139
 Порог коагуляции 295
 Порядок реакции 176
 Постоянная
 — Авогадро 21
 — криоскопическая 47
 — эбуллиоскопическая 148
 — Фарадея 268
 Потенциалы термодинамические
 — изобарно-изотермический 89, 90, 217, 218
 — изохорно-изотермический 89, 217, 218
 Потенциометры 256
 Правило
 — Вант-Гоффа 172
 — Пескова — Фаянса 293
 — смещения 33, 58
 — Трутона 44
 — Шульца — Гарди 296
 Принцип
 — Ле-Шателье 219
 — минимума свободной энергии 88
 — непрерывности 132
 — соответствия 132
 Проводники I и II рода 229

Процессы
 — адиабатный 64
 — изобарный 62
 — изотермический 63
 — изохорный 61, 62
 — необратимые 81
 — обратимые 81
 — политропные 66
 Раствор(а)
 — теории 133, 137—138
 — абсолютное повышение температуры ки-
 пения 148
 — абсолютное понижение температуры за-
 мерзания 146
 — идеальный (жидкая смесь) 150
 — изотонический 140
 — ионная сила 143
 — концентрация 133—134
 — насыщенный 134
 — ненасыщенный 135
 — пересыщенный 135
 Реакции
 — обратимые 213
 — параллельные 174
 — последовательные 175
 — практически необратимые 214
 — сопряженные 175
 — термоядерные 13
 — цепные 203, 206, и сл.
 Ректификация 154
 Ряд напряжений 242, 253
 Седиментация 295, 298, 316
 Система (ы)
 — гетерогенная (неоднородная) 114
 — гомогенная (однородная) 114
 — изолированная 53
 — конденсированная 114, 121
 — микрогетерогенные 276
 — ультрамикрогетерогенные 276
 Скорость молекул
 — наиболее вероятная 19
 — средняя арифметическая 19, 20
 — средняя квадратичная 19, 20, 22
 Скорость химической реакции
 — истинная 171
 — средняя 170—171
 Стагмометр 37
 Степень (и)
 — влажности пара (влагосодержание) 99
 — дисперсности 188, 275, 276
 — свободы систем (вариа́тность) 116, 117
 — сухости пара (паросодержание) 99
 Стабилизаторы дисперсных систем 280, 289
 Студии (гели) 309—310
 Суспензии 298—299
 Схема движения ионов (по Гитторфу) 238
 Температура
 — кипения жидкостей 44
 — критическая (сжижения) газов 29, 37, 43, 45, 102
 — критическая (растворения) 160
 — разложение (карбонатов, оксидов) 225
 Самовоспламенения 211
 Теория
 — активации 180
 — теплового взрыва 210
 Теплоемкость
 — изобарная 54
 — изохорная 54
 — истинная 55, 56
 — смеси газов 54
 — средняя 56
 Теплота
 — испарения 44
 — нейтрализации 78
 — образования 69
 — растворения 78
 — сгорания 70

- Теплота
— сольватации (гидратации) 78
Тепловые эффекты реакций
— изобарный 74—75
— изохорный 74
Термохимия 69
Термохимические уравнения 69
Титрование
— кондуктометрическое 241—242
— потенциометрическое 264—265
Точка
— криогидратная 127
— росы 112
— сингулярная (дальтоновская) 132
- Ультрамикроскопия 287
Ультрафилтрация 282
Ультрацентрифуга 315
Упругость диссоциации 225
Уравнение (я)
— Аррениуса 182
— Ван-дер-Ваальса 28
— Гиббса — Гельмгольца 222
— изотермы адсорбции Гиббса 190, 191
— изобары химической реакции 222
— изотермы химической реакции 218
— Клаузиуса — Клапейрона 79
— Коновалова 71
— Лэнгмюра 193
— Марка — Хауинка 315
— Нернста 248
— правила фаз 117
— Релея 286
— состояния идеального газа 15
— Фрейндлиха 193
— Штаудингера 312
— Эйштейна 312
Фаза 114
Флегма 153
Флотация 191
- Хемосорбция 189, 201—202
Химическое равновесие
— константа равновесия 215
— характерные признаки 214
Химическая кинетика 170
Химическое сродство 90, 91, 217
- Числа переноса ионов 235
- Эбулиоскопия 148
Эвтектический сплав (эвтектика) 124
Экстрагирование (экстракция) 165
- Электрическая проводимость раствора
— удельная 229—231
— эквивалентная 232
Электроанализ 269
Электроды сравнения
— каломельный 251
— нормальный водородный 249, 250, 252
— хлорсеребряный 251
Электрод(ы)
— восстановительные (ред-окс) 259
— индикаторные 262, 264, 266
— 1-го рода 252
— 11-го рода 251—252
— хингидронный 262, 263
Электродный потенциал
— возникновение 243, 244
— вычисление 248, 249
— диффузионный 254, 258
— измерение 250, 251
— нормальный 249, 252
— окислительно-восстановительный (нормальный) 260
Электродвижущая сила (э. д. с.) гальванического элемента
— возникновение 244, 253, 254
— вычисление 254
— измерение методом компенсации 255, 256
— концентрационного элемента 257
Электролизатор 281—282
Электрокинетический (дзета) потенциал 245, 290—291
Электролиз
— выход по току 269
— законы (1-й и 2-й) Фарадея 267—268
— практическое применение 266
Электронный микроскоп 288
Электроосмос 292
Электрофорез 291
Электрохимия 228
Эмульсии 299
Эмульгаторы 300
Энергия (системы)
— активации реакции 181
— свободная 88
— связанная 88
Энтальпия системы 63
Энтропия системы 88, 89, сл.
Эффект
— Джоуля — Томсона 29
— Ребиндера 280
— Фарадея — Тиндала 285—286
- Ядро коллоидной частицы (гранулы) 293

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Предмет физической химии. Научное и прикладное значение физической химии	4
2. М. В. Ломоносов — основоположник физической химии. Развитие физической химии в работах русских и зарубежных ученых	6
3. Перспективы дальнейшего развития физической химии	8
Раздел I. Основы физической химии	
Г л а в а I. Молекулярно-кинетическая теория агрегатных состояний вещества	11
4. Агрегатные состояния вещества. Понятие о термоядерных реакциях и плазмохимии	11
А. Газообразное состояние	
5. Понятие об идеальном и реальном газах. Уравнение состояния идеального газа. Газовая постоянная	15
6. Молекулярно-кинетическая теория идеальных газов. Распределение молекул по скоростям	17
7. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов	20
8. Основные законы идеальных газов и молекулярно-кинетическая теория	21
9. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса	27
10. Газовые смеси. Закон Дальтона	30
Б. Жидкое состояние	
11. Характеристика жидкого состояния	33
12. Поверхностное натяжение жидкостей. Измерение поверхностного натяжения.	35
13. Вязкость жидкостей и газов. Измерение вязкости	38
14. Испарение и кипение жидкостей	43
В. Твердое состояние	
15. Признаки твердого состояния	45
16. Плавление и отвердевание веществ	46
17. Основные типы кристаллических решеток	47
18. Давление пара над твердыми веществами	49
19. Понятие о природе межмолекулярных сил взаимодействия	50
Г л а в а II. Первый закон (начало) термодинамики и термохимия	52
20. Термодинамика. Основные понятия	52
21. Теплоемкость веществ	54
22. Первый закон (начало) термодинамики. Внутренняя энергия системы	58
23. Термодинамические процессы. Энтальпия системы	61
24. Тепловые эффекты реакций. Термохимия	68
25. Закон Гесса	71
26. Факторы, влияющие на тепловые эффекты реакций	73
27. Теплота растворения и теплота нейтрализации	77
28. Теплота изменения агрегатного состояния веществ	79
Г л а в а III. Второй закон (начало) термодинамики	81
29. Обратимые и необратимые процессы	81
30. Второй закон термодинамики	83
31. Основной термодинамический цикл (цикл Карно) и его к. п. д.	85

32. Свободная и связанная энергия	87
33. Термодинамические потенциалы	89
34. Энтропия и ее изменение при различных процессах	91
35. Диаграмма $T-S$ (тепловая диаграмма). Расчеты по $T-S$ -диаграмме	94

Г л а в а IV. Основы термодинамики паров

36. Характеристика влажного и сухого насыщенного пара. Перегретый пар	98
37. Процесс парообразования на $p-v$ -диаграмме	100
38. Процесс парообразования на $T-S$ -диаграмме.	102
39. «Скелетные» таблицы паров	105
40. $i-S$ -диаграмма состояния водяного пара	107
41. Термодинамика влажного газа. $i-d$ -Диаграмма. Точка росы	109

Г л а в а V. Фазовое равновесие и растворы

А. Правило фаз

42. Основные понятия фазового равновесия	114
43. Равновесия в однокомпонентных системах	118
44. Равновесия в двухкомпонентных системах. Термический анализ и построение диаграммы плавкости	121
45. Двухкомпонентные водно-солевые системы	126
46. Двухкомпонентные системы с образованием химических соединений. Понятие о физико-химическом анализе	128

Б. Растворы

47. Растворы — физико-химические системы. Концентрация растворов	132
48. Растворы твердых тел в жидкостях	134
49. Сольватная (гидратная) теория растворов	137
50. Осмотическое давление в растворах неэлектролитов и электролитов	138
51. Давление пара разбавленных растворов	144
52. Замерзание и кипение растворов	145
53. Системы с неограниченной растворимостью (идеальные)	150
54. Перегонка жидких смесей. Ректификация	152
55. Системы с отклонениями от закона Рауля. Азеотропные смеси	155
56. Смесы жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью	159
57. Системы из двух несмешивающихся жидкостей. Перегонка с водяным паром	161
58. Закон распределения и процесс экстракции	163
59. Равновесие в системе жидкость—газ	166

Г л а в а VI. Химическая кинетика и катализ

А. Учение о скорости химической реакции

60. Скорость химической реакции	170
61. Факторы, влияющие на скорость химических реакций	171
62. Классификация химических реакций в кинетике	173
63. Порядок реакции. Кинетические уравнения реакций первого, второго и третьего порядков	176
64. Теория активации молекул. Энергия активации	180

Б. Гомогенный катализ

65. Особенности каталитических реакций	183
66. Автокатализ. Теория промежуточных соединений гомогенного катализа	185

В. Поверхностные явления. Гетерогенный катализ

67. Общие свойства поверхностных слоев. Адсорбция	187
---	-----

68. Адсорбция на границе жидкость—газ и жидкость—жидкость . . .	190
69. Адсорбция газов и растворенных веществ твердыми адсорбентами	191
70. Ионная и ионнообменная адсорбция	194
71. Практическое использование процесса адсорбции. Понятие о хрома- тографическом анализе	197
72. Гетерогенный катализ	198
73. Кинетика гетерогенных процессов	203
74. Цепные реакции	206

Г л а в а VII. Химическое равновесие

75. Обратимость химических реакций. Признаки химического равнове- сия	213
76. Константа химического равновесия	215
77. Понятие о химическом сродстве веществ. Уравнения изотермы хи- мической реакции	217
78. Факторы, влияющие на равновесие. Принцип Ле-Шателье . . .	219
79. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнения изохоры и изобары реакции	221
80. Равновесия в гетерогенных системах	224
81. Методы управления химическими процессами	226

Г л а в а VIII. Электрохимия

А. Электрическая проводимость растворов

82. Проводники первого и второго рода	228
83. Удельная электрическая проводимость растворов и ее измерение	229
84. Эквивалентная электрическая проводимость	231
85. Скорость и подвижность ионов. Закон Кольрауша	234
86. Механизм переноса электричества ионами	238
87. Закон разведения	239
88. Практическое применение электрической проводимости растворов. Кондуктометрическое титрование	241

Б. Гальванические элементы

89. Теория получения электрического тока в гальванических элементах	243
90. Устройство и работа элемента Якоби—Даниэля. Элемент Вестона	245
91. Электродные потенциалы и их измерение	248
92. Ряд напряжений	252
93. Электродвижущая сила гальванического элемента. Измерение э. д. с.	253
94. Концентрационные цепи. Диффузионный потенциал	256
95. Окислительно-восстановительные цепи	259
96. Потенциометрическое определение концентрации ионов водорода	261
97. Потенциометрическое титрование	264

В. Явление электролиза

98. Электролиз — окислительно-восстановительный процесс	266
99. Законы электролиза. Практическое использование электролиза . .	267
100. Аккумуляторы	269
101. Коррозия металлов	271

Раздел II. Основы коллоидной химии

Г л а в а IX. Ультрамикрорегетерогенные системы низкомолекулярных веществ

102. Дисперсные системы. Коллоидная химия — физическая химия дис- персных систем	275
103. Получение и очистка коллоидных растворов	279
104. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов . . .	282

105. Оптические свойства коллоидных растворов	285
106. Электрокинетические явления. Электроосмос. Электрофорез. . . .	290
107. Строение мицелл зелей	292
108. Явление коагуляции. Пептизация	295

Г л а в а X. Микрогетерогенные системы низкомолекулярных веществ

109. Суспензии	298
110. Эмульсии	299
111. Пены	302

Г л а в а XI. Растворы высокомолекулярных соединений (ВМС)

112. Особенности растворов высокомолекулярных соединений	304
113. Явление набухания ВМС	306
114. Высаливание ВМС. Студни. Явление защиты	308
115. Вязкость растворов ВМС	311
116. Определение молекулярной массы высокомолекулярных соединений	313
Литература	316
Приложение	318
Предметный указатель	322

Ольга Стефановна ГАМЕЕВА
ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ
Учебное пособие
Издание пятое, стереотипное

Редакция естественнонаучной литературы

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А.
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 15.10.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90^{1/16}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 17,22. Тираж 100 экз.

Заказ № 730-19.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.