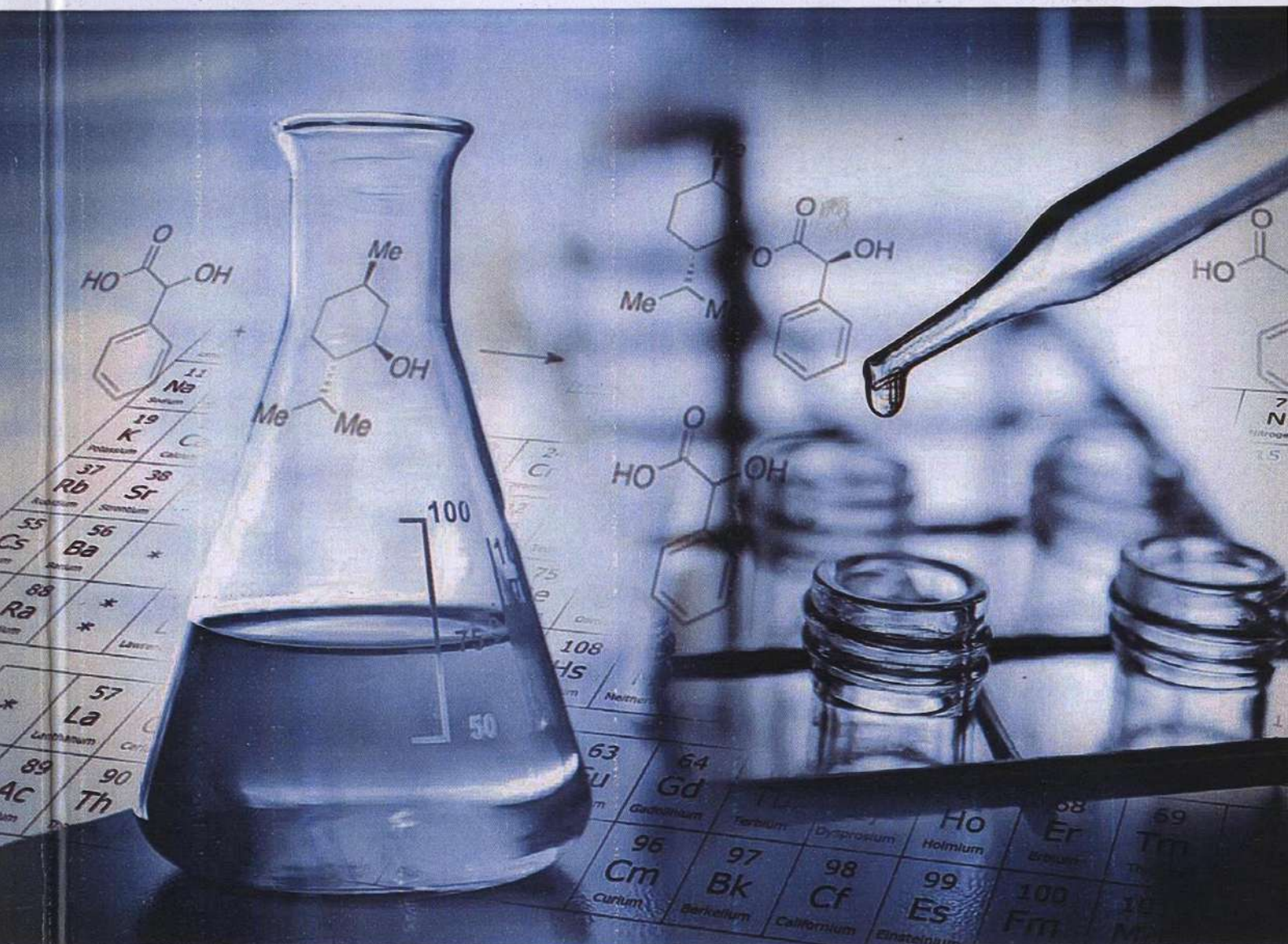


О.В.ЛЕФЕДОВА
М.П. НЕМЦЕВА
А.С. ВАШУРИН



ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДИСЦИПЛИН
«ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
И «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

Учебное пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет

О.В. Лефедова, М.П. Немцева, А.С. Вашурин

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДИСЦИПЛИН «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
И «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»**

Учебное пособие

Иваново 2017



Лефедова, О.В.

Основные понятия и определения дисциплин «Физическая химия» и «Коллоидная химия»: учеб. пособие / О.В. Лефедова, М.П. Немцева, А.С.Вашурин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2017. – 109 с.

В учебном пособии приведены формулировки основных законов и понятий, используемых в курсах физической и коллоидной химии, основные уравнения, необходимые при решении практических задач, с пояснениями входящих в них величин.

При написании пособия использованы материалы учебников «Физическая химия» под редакцией проф. К.С. Краснова, «Физическая химия» проф. А.В. Вишнякова, проф. Н.Ф. Кизима, проф. В.В. Буданова «Химическая кинетика и катализ», допущенных УМО по классическому университетскому образованию и рекомендуемых для студентов высших учебных заведений. В пособие частично включены материалы методических указаний преподавателей кафедры физической и коллоидной химии.

Предназначено для самостоятельного изучения курсов «Физическая химия» и «Коллоидная химия» студентами направлений «Химическая технология» и «Химия» Ивановского государственного химико-технологического университета.

Материал, изложенный в настоящем пособии, может быть полезен иностранным студентам для более быстрого освоения предмета и студентам выпускных курсов бакалавриата и магистратуры при выполнении квалификационных работ и подготовке их к защите, а также аспирантам и молодым преподавателям, специализирующимся в области физической и коллоидной химии.

Табл. 4. Библиогр.: 27 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.В. Ключев (Ивановский государственный университет); доктор химических наук, профессор А.П. Ильин (Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN 978-5-9616-0531-0

© Лефедова, О.В., М.П. Немцева,
А.С.Вашурин, 2017

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2017



ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Физическая химия как наука</i>	4
Химическая термодинамика. Химическое равновесие	5
Гетерогенные равновесия	25
Электрохимия	31
Химическая кинетика и катализ	38
Молекулярные спектры.	50
Статистическая термодинамика.	59
Библиографический список	60
<i>Коллоидная химия как наука</i>	62
Основные понятия	63
Золи. Строение двойного электрического слоя.	76
Адсорбция.	86
Реологические свойства дисперсных систем	98
Библиографический список	108



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

Физическая химия занимает центральное место в подготовке специалистов в области химии и химической технологии. Данный учебный курс, с одной стороны, интегрирует материал, изложенный в курсах физики, общей, неорганической, аналитической и органической химии, с другой – является общетеоретическим фундаментом для последующих профильных и специальных дисциплин.

Физическая химия рассматривает свойства и строение различных веществ, их зависимость от химического состава и условий существования, взаимодействия между частицами и веществами, физические эффекты, их сопровождающие, механизм превращений, влияние внешних воздействий на фазовое и химическое равновесие в физико-химических системах.

Термин «физическая химия» вошел в лексикон науки в середине XVIII века, когда М.В. Ломоносов определил физическую химию как *«науку, объясняющую на основании положений и опытов физических причину того, что происходит через химические операции в сложных телах»*. Это утверждение имело декларативный характер, но его можно рассматривать как провидческое определение новой сферы научного познания. Прогресс в этой области стал возможен только после разработки основ термодинамики, понимания существа электрических и магнитных явлений, т.е. когда сформировалось единство предмета науки и методов, с помощью которых стало возможным объяснить *«причину того, что происходит через химические операции в сложных телах»*. Основными теоретическими методами физической химии являются классическая и статистическая термодинамика и положения квантовой механики.

Как учебная дисциплина физическая химия утвердилась в первой четверти XX века, когда появились первые общепризнанные учебники для классических и технических университетов. В США наибольшую известность приобрела книга Ф. Гетмана «Общие положения теоретической химии» для студентов Массачусетского технологического института, переиздававшаяся четыре раза в период 1913–1927 гг. Учебник продолжает переиздаваться разными авторами: Ф. Даниэльс, Ф. Даниэльс и Р. Алберти, Р. Алберти и Р. Силби, Р. Силби, Р. Алберти и М. Бэннети – до настоящего времени.

В Советском Союзе первый учебник физической химии был написан А.В. Раковским в 1938–1939 гг. В последние годы широкую известность получили книги А. И. Бродского, В.А. Киреева и Я.И. Герасимова.

Наибольшую мировую известность обрели переводные издания «Физической химии» П. Эткинса, вышедшие в 1980 г. и 2008 г.

В настоящее время подготовка химиков-технологов базируется на учебниках и учебных пособиях, обобщающих опыт преподавания в ведущих вузах России.



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Активность компонента (a_i) – величина, которую нужно подставить в выражение для *химического потенциала компонента** в идеальном растворе, чтобы получить действительное значение химического потенциала данного i -го компонента (μ_i) в неидеальном растворе: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, где μ_i^0 – стандартный химический потенциал, $a_i = \gamma_i c_i$; γ_i – коэффициент активности i -го компонента в растворе; c_i – концентрация i -го компонента в растворе, моль/л. Активность имеет размерность концентрации. Активность вещества в стандартном состоянии $a_i^0 = 1$ – безразмерная, относительная величина.

Вечный двигатель первого рода – машина, которая производила бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.

Вечный двигатель второго рода – машина, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды, без передачи части теплоты холодильнику.

Высокотемпературные составляющие энтальпии ($[H^0(T) - H^0(298)]$, $[H^0(T) - H^0(0)]$) – величины, рассчитанные на основе экспериментальных данных спектроскопии и по теплоемкости индивидуальных веществ. Высокотемпературные составляющие энтальпии используются при расчете тепловых эффектов химических реакций при $T \neq 298$ К и для различных веществ приведены в справочной литературе.

Газ идеальный – газообразное состояние вещества, когда между молекулами отсутствуют силы взаимодействия, размеры молекул пренебрежимо малы и их соударения происходят как соударения упругих шаров. Внутренняя энергия такой системы зависит только от температуры. Состояние системы в этом случае описывается уравнением Менделеева–Клапейрона: $PV = nRT$, где R – универсальная газовая постоянная $R = 8,314$ Дж/(моль·К); n – число моль газа.

Гесса закон – тепловой эффект химической реакции ($\Delta_r H(T)$ или $\Delta_r U(T)$) не зависит от пути процесса и определяется только начальным и конечным состоянием термодинамической системы.

Гиббса-Дюгема уравнения – устанавливают взаимосвязь между характером изменения парциальных мольных величин (ПМВ) с составом для различных компонентов, образующих раствор:

* Курсивом выделены термины, смысл которых рассмотрен в данном глоссарии.



$L = \sum (n_i \bar{L}_i)_{P,T}$, тогда : $dL = \sum (\bar{L}_i dn_i) + \sum (n_i d\bar{L}_i)$ – первое уравнение Гиббса – Дюгема.

Для любого состава :

$$dL = \sum (\bar{L}_i dn_i)$$

и при P и T постоянных для равновесного раствора будем иметь :

$$dL = \sum (\bar{L}_i dn_i) = 0 \text{ – второе уравнение Гиббса – Дюгема.}$$

Разделив левую и правую части уравнения на $\sum n_i$ получим:

$$x_1 d\bar{L}_1 + x_2 d\bar{L}_2 = 0.$$

Анализ данного уравнения приводит к выводу, что изменение ПМВ с составом для различных компонентов не является независимым.

Гиббса-Гельмгольца уравнения – уравнения, связывающие *тепловой эффект* ($\Delta_r H(T)$ или $\Delta_r U(T)$) с изменением *термодинамического потенциала*, и *теплотой обратимого процесса* ($T\Delta_r S(T)$):

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) - T\Delta_r S(T) \text{ или } \Delta_r A(T) = \Delta_r U(T) - T\Delta_r S(T).$$

Так как *энергия Гиббса* (G) и *энергия Гельмгольца* (A) являются явными и *характеристическими функциями* независимых параметров P , T и V , T соответственно, тогда уравнения Гиббса–Гельмгольца можно представить в виде:

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r H(T) + T \left[\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right]_P \text{ или } \Delta_r A(T) = \Delta_r U(T) + T \left[\frac{\partial \Delta_r A}{\partial T} \right]_V.$$

Известно, что максимально полезная работа – W' равна: $-\Delta_r G(T) = W'$ или $-\Delta_r A(T) = W'$, тогда уравнения Гиббса-Гельмгольца можно записать в виде:

$$W' = \Delta_r H(T) + T \left[\frac{\partial W'}{\partial T} \right]_P \text{ или } W' = \Delta_r U(T) + T \left[\frac{\partial W'}{\partial T} \right]_V.$$

Давление относительное (\tilde{P}) – безразмерная величина, определяемая как отношение общего давления в *системе* или *парциального давления* i -го компонента к *стандартному давлению*:

$$\tilde{P}_{\text{общ}} = \frac{P_{\text{общ}}}{P^0} \text{ или } \tilde{P}_i = \frac{P_i}{P^0}.$$

Давление парциальное (P_i) – давление i -го компонента (индивидуального вещества) в газовой смеси можно рассчитать по соотношению $P_i = x_i P_{\text{общ}}$, где x_i – мольная доля i -го компонента; $P_{\text{общ}}$ – общее давление в *системе*. Сумма парциальных давлений компонентов смеси равна общему давлению: $P_{\text{общ}} = \sum P_i$.



Давление стандартное (P^0) – давление, равное $1,0133 \cdot 10^5$ Па, или 760 мм рт. ст., или 1 атм.

Закон термодинамики первый (первое начало термодинамики, постулат) – количество *теплоты*, подведенное к системе (Q), расходуется на изменение *внутренней энергии* (ΔU) и совершение *работы* (W): $Q = \Delta U + W$. Для бесконечно малых элементарных *процессов* можно записать: $\delta Q = dU + \delta W$. Согласно первому закону термодинамики создание *вечного двигателя первого рода* невозможно.

Закон термодинамики второй (второе начало термодинамики, постулат) – никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению *теплоты* (Q) в *работу*, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процессов. Вторым законом термодинамики рассматривается понятие *энтропии* (S) как меры той энергии, которая не может быть переведена в полезную работу и рассеивается в ходе процесса. Для процесса с бесконечно малыми изменениями *параметров* математическая запись второго начала термодинамики имеет вид:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Согласно приведенному выражению энтропию также называют приведенной теплотой. Знак равенства относится к *равновесным (квазистатическим) процессам*, а знак « \geq » – к *неравновесным, нестатическим процессам*. Для *изолированной системы* второй закон термодинамики принимает вид: $dS \geq 0$.

Согласно второму закону термодинамики невозможно создание *вечного двигателя второго рода*.

Закон термодинамики третий – см. *Планка постулат*.

Законы термодинамики – объединенное уравнение – выражение, которое объединяет математически *первый и второй законы термодинамики*:

$$TdS \geq dU + PdV + \delta W' \text{ или } \delta W' \leq TdS - dU - PdV,$$

где S – *энтропия*; U – *внутренняя энергия*; W' – *полезная работа*, которая максимальна для *квазистатических процессов*.

Полный дифференциал для термодинамической системы будет равен:

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP.$$

Из уравнения следует, что:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V.$$

В общем случае, если система кроме механической работы совершает и полезную работу, то для обратимого процесса будем иметь:

$$dU = TdS - PdV - \delta W'.$$



Закон действующих масс – уравнение, согласно которому *стандартная константа равновесия* (K^0) определяется отношением произведений *относительных равновесных парциальных давлений* газообразных продуктов реакции и исходных веществ ($\bar{P}_i = x_i \bar{P}_{\text{общ}}$) в степенях, равных их *стехиометрическим коэффициентам* (ν_i). Для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$, все участники которой находятся в газовой фазе, выражение для K^0 запишется в виде:

$$K^0 = \frac{\bar{P}_3^{\nu_3} \bar{P}_4^{\nu_4}}{\bar{P}_1^{\nu_1} \bar{P}_2^{\nu_2}} = \prod \left(\bar{P}_i^{\nu_i} \right),$$

где x_i – *мольная доля* i -го компонента в момент *равновесия*; $\bar{P}_{\text{общ}}$ – *относительное общее давление* в системе.

Закон действующих масс записывается также и в других формах:

$$K_P = \frac{P_3^{\nu_3} P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2}} = \prod \left(P_i^{\nu_i} \right); \quad K_x = \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} = \prod \left(x_i^{\nu_i} \right);$$

$$K_C = \frac{C_3^{\nu_3} C_4^{\nu_4}}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2}} = \prod \left(C_i^{\nu_i} \right); \quad K_a = \frac{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}}{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}} = \prod \left(a_i^{\nu_i} \right),$$

где K_P , K_x , K_C , K_a – *практические константы равновесия*, которые рассчитываются по экспериментально определяемым значениям *равновесных парциальных давлений* (P_i), *мольных долей* (x_i), *концентраций* (C_i) или *активностей* (a_i).

Практические константы равновесия связаны с термодинамической константой равновесия следующими соотношениями:

$$K_P = K^0 (P^0)^{\Delta \nu}; \quad K_x = K^0 (\bar{P}_{\text{общ}})^{-\Delta \nu}; \quad K_C = K^0 \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{-\Delta \nu}.$$

Константа равновесия K_a используется при расчете *электродвижущей силы*.

Кирхгофа уравнение – уравнение, описывающее зависимость *теплового эффекта* реакции от температуры, которое в дифференциальной форме записывается в виде:

$$\frac{d[\Delta_r H(T)]}{dT} = \Delta_r C_p(T) \quad \text{и} \quad \frac{d[\Delta_r U(T)]}{dT} = \Delta_r C_v(T).$$

Влияние температуры на тепловой эффект химической реакции определяется знаком *изменения теплоемкости* в химической реакции $\Delta_r C_p(T)$. Если $\Delta_r C_p(T) > 0$, то с ростом температуры тепловой эффект реакции ($\Delta_r H(T)$) увеличивается, а если $\Delta_r C_p(T) < 0$ – уменьшается. При $\Delta_r C_p(T) = 0$ тепловой эф-



фект реакции не зависит от температуры. Связь между $\Delta_r C_v(T)$ и $\Delta_r U(T)$ аналогична. В интегральной форме уравнение Кирхгофа записывается в виде:

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT.$$

При практических расчетах уравнение Кирхгофа часто используют в виде:

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H^0(298) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT.$$

Константа равновесия стандартная или термодинамическая (K^0) – постоянная для данной реакции величина, которая является количественной характеристикой *равновесия*. Физический смысл K^0 определяется выражением:

$$K^0 = \exp(-\sum \mu_i^0 \nu_i / RT),$$

из которого следует, что константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ (μ_i и ν_i – *химический потенциал* и *стехиометрический коэффициент i -го компонента* в реакционной смеси соответственно). Выражение для K^0 записывается по *закону действующих масс* и включает *парциальные относительные равновесные давления* веществ, находящихся только в газообразном состоянии. Стандартная константа равновесия при различных температурах может быть рассчитана по *уравнению нормального сродства*, по *уравнению Темкина-Шварцмана* или по *приведенной энергии Гиббса*.

Коэффициент активности (γ_i) – отношение *активности i -го компонента* в растворе (a_i) к его концентрации:

$$\gamma_{i,c} = a_i / c_i, \quad \gamma_{i,m} = a_i / m_i, \quad \gamma_{i,x} = a_i / x_i,$$

где c_i – молярность раствора; m_i – моляльность раствора; x_i – мольная доля растворенного вещества.

Величина $\ln \gamma_i$ характеризует работу по переносу 1 моль вещества из идеального раствора в реальный с той же концентрацией. Значения для растворов различных веществ приведены в справочной литературе.

Коэффициент летучести, летучесть – см. фугитивность.

Критерии возможности самопроизвольного процесса и равновесия – возможность протекания *самопроизвольного процесса* в *закрытой системе* оценивается по знаку изменения *термодинамического потенциала*. Если при определенных условиях это изменение отрицательно (т.е.) $W' < 0$, то процесс протекает самопроизвольно:

$$(\Delta U)_{v,s} < 0; \quad (\Delta H)_{p,s} < 0; \quad (\Delta G)_{p,T} < 0; \quad (\Delta A)_{v,T} < 0.$$



Если это изменение равно нулю (т.е. $W' = 0$), то в *системе* установилось *равновесие*: $(\Delta U)_{v,s} = 0$; $(\Delta H)_{p,s} = 0$; $(\Delta G)_{p,T} = 0$; $(\Delta A)_{v,T} = 0$.

В *изолированной системе* критерием самопроизвольного протекания процесса и равновесия является изменение *энтропии*: если $\Delta S > 0$, то протекает самопроизвольный процесс, если $\Delta S = 0$, то установилось равновесие.

Методы расчета стандартных тепловых эффектов – существует несколько методов расчета стандартных тепловых эффектов.

По высокотемпературным составляющим энтальпии – метод расчета $\Delta_r H^0(T)$ при $T \neq 298$ К с использованием *высокотемпературных составляющих энтальпии*:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(0) + \Delta_r [H^0(T) - H^0(0)] \text{ или}$$

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r [H^0(T) - H^0(298)],$$

где $\Delta_r [H^0(T) - H^0(0)]$ и $\Delta_r [H^0(T) - H^0(298)]$ – изменение в ходе химической реакции высокотемпературной составляющей энтальпии, которое рассчитывается на основе *второго следствия из закона Гесса*; $\Delta_r H^0(0)$ и $\Delta_r H^0(298)$ – *стандартные тепловые эффекты* реакции при 0 К и 298 К соответственно, которые могут быть определены по *следствиям из закона Гесса*.

По средним теплоемкостям – метод расчета $\Delta_r H^0(T)$ при $T \neq 298$ К с использованием *средних теплоемкостей*:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r \bar{C}_p (T - 298),$$

где $\Delta_r H^0(298)$ – *стандартный тепловой эффект* реакции при 298 К; $\Delta_r \bar{C}_p$ – изменение средней теплоемкости реагентов в ходе химической реакции, которое рассчитывается по *второму следствию из закона Гесса*.

По температурным рядам теплоемкости – метод расчета $\Delta_r H^0(T)$ при $T \neq 298$ К с использованием *температурных рядов теплоемкости*:

$$\Delta_r H^0(T) = \Delta_r H^0(298) + \Delta_r a (T - 298) + \\ + \frac{\Delta_r b}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta_r c}{3} (T^3 - 298^3) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right),$$

где $\Delta_r H^0(298)$ – *стандартный тепловой эффект* реакции при 298 К; $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$ – изменение в ходе реакции коэффициентов температурных ря-



дов теплоемкости реагентов, которые рассчитываются по *второму следствию из закона Гесса*.

По температурной зависимости константы равновесия – метод определения стандартного теплового эффекта химической реакции ($\Delta_r H^0$ (ср)) среднего в заданном интервале температур, основанный на уравнении изобары:

$$\Delta_r H^0(\text{ср}) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T} \right)_P = -R \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial (1/T)} \right)_P = -R \operatorname{tg} \alpha.$$

$\Delta_r H^0(\text{ср})$ можно определить по тангенсу угла наклона (α) зависимости $\ln K^0 = f(1/T)$.

Мольная (молярная) доля компонента (x_i) – концентрация компонента, определяемая как отношение числа моль данного компонента (n_i) к сумме числа моль всех компонентов, составляющих систему ($\sum n_i$): $x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$.

Параметры состояния системы – наименьшее число термодинамических свойств, достаточное для полного описания *состояния системы*, которые легко определить экспериментально: температура (T), давление (P), объем (V) и концентрация (c_i).

Парциальная мольная величина (свойство). ПМВ – термодинамическое свойство раствора, связанное с конкретным компонентом – \bar{L}_i . Вклад i -го компонента в общее экстенсивное свойство раствора будет при заданном составе раствора и фиксированных параметрах состояния (p, T) вычисляться как произведение $n_i \bar{L}_i$, а сумма произведений для всех компонентов раствора будет равна экстенсивному свойству раствора: $L = \sum (n_i \bar{L}_i)_{p,T}$. Таким образом, *величина любого экстенсивного свойства раствора является аддитивной относительно парциальных мольных величин всех компонентов, образующих раствор*.

ПМВ определяют в результате математической обработки экспериментальных данных о зависимости экстенсивного свойства раствора от его состава, используя *метод касательных* или *метод пересечений* [11, с.240–246].

Переменная химическая – см. *пробег химической реакции*.

Планка постулат (третий закон термодинамики) – положение, согласно которому при абсолютном нуле значение энтропии любого индивидуального идеального бездефектного кристалла равно нулю.

Потенциалы термодинамические – *функции состояния (U, H, G, A), убыль которых при определенных условиях приведения квазистатического процесса равна максимальной полезной работе, совершаемой системой:*

изохорно-изоэнтروпийный потенциал ($V = \text{const}, S = \text{const}$) $W' = -(\Delta U)_{V,S}$; изобарно-изоэнтروпийный потенциал ($P = \text{const}, S = \text{const}$) $W' = -(\Delta H)_{P,S}$; изобар-



но-изотермический потенциал ($P = \text{const}; T = \text{const}$) $W' = -(\Delta G)_{p,T}$; изохорно-изотермический потенциал ($V = \text{const}; T = \text{const}$) $W' = -(\Delta A)_{v,T}$.

Термодинамические потенциалы служат *критериями возможности самопроизвольного протекания процесса и равновесия в закрытых системах*.

Потенциал химический (μ_i) – парциальная молярная энергия Гиббса (G) индивидуального вещества в реакционной газовой системе или изобарно-изотермический потенциал, приходящийся на 1 моль i -го компонента смеси:

$$\mu_i = \left[\frac{\partial G}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial A}{\partial n_i} \right]_{V,T,n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial U}{\partial n_i} \right]_{S,V,n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial H}{\partial n_i} \right]_{S,P,n_{j \neq i}}$$

В идеальной газовой смеси химический потенциал компонента μ_i определяется по соотношению:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}_i = \mu_i^{0'} + RT \ln x_i,$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал при $\tilde{P}_i = 1$; $\mu_i^{0'} = \mu_i^0 + RT \ln \tilde{P}$;

\tilde{P} – относительное общее давление в системе; \tilde{P}_i и x_i – относительное парциальное давление и молярная доля i -го компонента смеси соответственно.

Пробег химической реакции – если в реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$, ν_1 моль вещества A_1 прореагирует с ν_2 моль вещества A_2 с образованием ν_3 моль вещества A_3 и ν_4 моль вещества A_4 , то реакция совершит один пробег. В общем случае, число пробегов реакции называется *химической переменной* (ξ),

которая определяется по соотношению: $\xi = \pm \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$, где Δn_i – изменение количества реагирующих веществ. Знак «–» относится к исходным веществам, знак «+» – к продуктам реакции. Для стехиометрической смеси ($n_{0i} = \nu_i$) $\xi = \alpha$, где α – *равновесная степень превращения*.

Расчет состава равновесной смеси на примере реакции: $2A + B = 2C$.
В начальный момент времени имеем число моль, n_i^0 :

К моменту равновесия будем иметь равновесное число моль, \bar{n}_i :

Общее число моль к моменту равновесия $\sum \bar{n}_i$:

Равновесная молярная доля каждого вещества

составит, \bar{x}_i :

$$\begin{array}{ccc} 2-2\xi & 1-\xi & \xi \\ 2-2\xi+1-\xi+\xi=3-2\xi & & \\ \frac{2-2\xi}{3-2\xi} & \frac{1-\xi}{3-2\xi} & \frac{\xi}{3-2\xi} \end{array}$$

Константа равновесия, выраженная через равновесные молярные доли K_x , будет иметь вид:



$$K_x = \frac{(\xi)^2 (3-2\xi)(3-2\xi)^2}{(3-2\xi)^2 (1-\xi)(2-2\xi)^2} = \frac{(\xi)^2 (3-2\xi)}{(1-\xi)(2-2\xi)^2} = \frac{(\xi)^2 (3-2\xi)}{4(1-\xi)^3}.$$

Вывод о влиянии температуры на состав равновесной смеси можно сделать на основании уравнения изобары химической реакции, анализ влияния общего давления на состав равновесной смеси можно сделать на основании выражения, показывающего взаимосвязь между термодинамической константой равновесия K_x и K^0 .

Процесс квазистатический (равновесный) – предельно замедленный процесс, непрерывно проходящий через бесконечное множество состояний, которые бесконечно близки к равновесным.

Процесс необратимый – процесс, после протекания которого систему и окружающую среду одновременно нельзя вернуть в исходное состояние.

Процесс несамопроизвольный (отрицательный) – процесс, который требует затрат энергии из окружающей среды для своего осуществления.

Процесс обратимый – процесс, после протекания которого и систему, и окружающую среду можно вернуть в исходное состояние. При этом в обратном процессе система пройдет через те же промежуточные состояния, что и в прямом направлении.

Процесс самопроизвольный (положительный) – процесс, который протекает без затрат энергии извне.

Процесс термодинамический – любое изменение состояния системы, связанное с изменением хотя бы одного (или нескольких) термодинамических параметров. Процесс, протекающий с изменением химического состава системы, называют химической реакцией.

Работа (W) – способ передачи энергии путем упорядоченного движения большого числа частиц системы под действием каких-либо сил. Конечное количество теплоты – W , а бесконечно малое – δW . Размерность работы в системе СИ – Дж. Работа не является функцией состояния системы, а зависит от пути процесса. При определенных условиях проведения процесса работа может приобретать свойства функции состояния: например, для адиабатического процесса ($\Delta Q = 0$) $dU = -\Delta W$. В термодинамических процессах общая работа системы складывается из работы расширения (W_p) и полезной работы (W').

Работа расширения (W_p) – работа, совершаемая системой против внешнего давления (P); $\delta W_p = PdV$. Величину совершаемой работы можно рассчитать, так для изохорного процесса $W_p = 0$; в изобарном $W_p = P\Delta V$; в изотермическом $W_p = RT\ln(V_2/V_1)$.

Сольватация – совокупность энергетических и структурных изменений, происходящих в растворе при взаимодействии частиц растворенного вещества и молекул растворителя.



Система закрытая – *система*, которая не обменивается с окружающей средой веществом, но может обмениваться энергией.

Система изолированная – *система*, не обменивающаяся с окружающей средой ни энергией, ни веществом. *Изолированная система* — это абстрактное понятие, в природе таких систем не существует. Для изолированной системы $U = \text{const}$, $dU = 0$.

Система открытая – *система*, которая может обмениваться с окружающей средой энергией и веществом.

Системы стандартных состояний – введены для учета природы процессов, происходящих при образовании раствора и эффектов, связанных с диссоциацией и ионизацией растворенного вещества при переходе его в состояние раствора.

Симметричная система стандартных состояний (растворы неэлектролитов, металлические сплавы). При симметричной системе стандартных состояний коэффициент активности (γ) каждого из компонентов бинарного раствора стремится к единице при его концентрации, приближающейся к единице, и к некоторому постоянному (не равному $\pm\infty$) значению при концентрации, стремящейся к нулю:

$$\begin{aligned} \nu_1 &\rightarrow 1 \text{ при } x_1 \rightarrow 1 \text{ и при } \nu_1 \rightarrow \text{const при } x_1 \rightarrow 0; \\ \nu_2 &\rightarrow 1 \text{ при } x_2 \rightarrow 1 \text{ и при } \nu_2 \rightarrow \text{const при } x_2 \rightarrow 0. \end{aligned}$$

Система симметрична как в отношении идентичности формы существования компонентов (в обоих случаях чистое вещество), так и в отношении характера зависимости коэффициента активности от концентрации.

Несимметричная система стандартных состояний (растворы электролитов). При несимметричной системе стандартных состояний для растворителя в качестве стандартного состояния берут чистое вещество, а для растворенного вещества – его состояние в гипотетическом бесконечно разбавленном растворе:

$$\begin{aligned} \nu_1 &\rightarrow 1 \text{ при } x_1 \rightarrow 1; \\ \nu_2 &\rightarrow 1 \text{ при } x_2 \rightarrow 0. \end{aligned}$$

В гипотетическом, одномоляльном растворе, обладающем свойствами бесконечно разбавленного раствора, активность растворенного вещества совпадает с концентрацией, а коэффициент активности равен 1.

Следствие из закона Гесса первое – *тепловой эффект химической реакции* равен разности между суммой *теплот сгорания* ($\Delta_c H_i(T)$) исходных веществ и суммой *теплот сгорания* продуктов реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов ($\Delta \nu$). *Стандартный тепловой эффект* $\Delta_r H^0(298)$ при $T = 298 \text{ K}$ с использованием стандартных *теплот сгорания* $\Delta_c H_i(T)$ рассчитывается по уравнению:



$$\Delta_r H^0(298) = \sum_i [\nu_i \Delta_c H_i^0(298)]_{\text{исх}} - \sum_i [\nu_i \Delta_c H_i^0(298)]_{\text{кон}}.$$

Следствие из закона Гесса второе – *тепловой эффект химической реакции* равен разности между суммой *теплот образования* ($\Delta_f H_i(T)$) продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов $\Delta \nu$. *Стандартный тепловой эффект* ($\Delta_r H^0(298)$) при температуре $T = 298$ К и *стандартном давлении* с использованием стандартных теплот образования ($\Delta_f H_i(T)$) рассчитывается по уравнению:

$$\Delta_r H^0(298) = \sum_i [\nu_i \Delta_f H_i^0(298)]_{\text{кон}} - \sum_i [\nu_i \Delta_f H_i^0(298)]_{\text{исх}}.$$

Состояние равновесия – *состояние системы*, которое сохраняется неизменным во времени, т.е. состав системы и ее термодинамические свойства при постоянных внешних условиях не изменяются. Состояние равновесия не поддерживается каким-либо внешним *процессом* по отношению к системе. Если система будет выведена из состояния равновесия вследствие внешнего воздействия, то с прекращением этого воздействия она самопроизвольно возвратится в первоначальное состояние равновесия, такое равновесие называется *истинным равновесием*.

Состояние системы – совокупность всех физических и химических свойств системы, с помощью которых можно задать ее состояние – абсолютная температура, объем, *внутренняя энергия*, *энтальпия*, *энтропия* и т.п.

Тепловой эффект химической реакции ($\Delta_r H(T)$ или $\Delta_r U(T)$) – количество *теплоты*, которое выделяется или поглощается *системой* при соблюдении следующих условий:

- процесс протекает или при постоянном давлении (Q_p) или при постоянном объеме (Q_v);
- процесс протекает *необратимо*;
- температура исходных веществ равна температуре конечных продуктов;
- система совершает только *работу расширения*.

Тепловые эффекты при постоянном давлении $Q_p = \Delta_r H(T)$ и постоянном объеме $Q_v = \Delta_r U(T)$ связаны соотношением:

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r U(T) + p \Delta V = \Delta_r U(T) + \Delta \nu RT,$$

где $\Delta \nu$ – изменение числа моль газообразных веществ в ходе химической реакции.

Зависимость энтальпии от давления:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial p} \right)_T = \Delta_r V - T \left(\frac{\partial \Delta_r V}{\partial T} \right)_p.$$



Размерность теплового эффекта в системе СИ – Дж/моль.

Тепловой эффект стандартный ($\Delta_r H^0(T)$) – тепловой эффект химической реакции при *стандартном давлении* (P^0). Стандартный тепловой эффект при $T = 298 \text{ K}$ рассчитывается на основании *следствий из закона Гесса* по стандартным *теплотам сгорания* или *теплотам образования* веществ, приведенным в справочной литературе. Существуют различные *методы расчета тепловых эффектов* химических реакций.

Теплоемкость – количество *теплоты*, которое необходимо сообщить данному количеству вещества (1 г или 1 моль) для нагревания его на 1 К. *Молярная* теплоемкость имеет размерность Дж/(моль·К), *удельная* – Дж/(г·К). В термодинамических расчетах обычно используется молярная теплоемкость. Различают *истинную* (C) и *среднюю* (\bar{C}) *теплоемкости*, а также *теплоемкость при постоянном давлении* и *при постоянном объеме*.

Теплоемкость истинная молярная (C) – отношение бесконечно малого количества *теплоты*, которое подводится к 1 моль вещества, к бесконечно малому приращению температуры, которое при этом наблюдается:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = (\lim \bar{C})_{(T_2 - T_1) \rightarrow 0},$$

где \bar{C} – *средняя* теплоемкость.

Истинная теплоемкость зависит от температуры и может быть рассчитана по *температурным рядам теплоемкости*.

Теплоемкость при постоянном давлении (C_p) – *теплоемкость*, определенная при нагревании или охлаждении системы при постоянном давлении (P).

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left[\frac{dH}{dT} \right]_P \text{ и } \bar{C}_p = \frac{Q_p}{\Delta T} = \left[\frac{\Delta H}{\Delta T} \right]_P,$$

где $\delta Q_p = dH$ – бесконечно малое и $Q_p = \Delta H$ – конечное количество *теплоты*, подведенное к системе при постоянном давлении. Значения C_p^0 при *стандартном давлении* и различных температурах можно рассчитать по *температурным рядам теплоемкости*.

Теплоемкость при постоянном объеме (C_v) – *теплоемкость*, определяемая при нагревании или охлаждении системы при постоянном объеме (V).

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = \left[\frac{dU}{dT} \right]_V \text{ и } \bar{C}_v = \frac{Q_v}{\Delta T} = \left[\frac{\Delta U}{\Delta T} \right]_V,$$

где $\delta Q_v = dU$ – бесконечно малое и $Q_v = \Delta U$ – конечное количество *теплоты*, подведенное к системе при постоянном объеме.



Для идеального газа C_p^0 и C_v^0 связаны уравнением: $C_v^0 = C_p^0 - R$, где C_p^0 – теплоемкость при постоянном давлении, равном стандартному; R – универсальная газовая постоянная.

Теплоемкость средняя молярная (\bar{C}) – отношение конечного количества теплоты, которое подводится к 1 моль вещества, к разности температур:

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT,$$

где C – истинная теплоемкость.

Средняя теплоемкость постоянна в данном температурном интервале.

Теплоемкости температурные ряды – полиномы, полученные на основе описания экспериментальных зависимостей тепловых эффектов химических реакций от температуры с шагом изменения температуры 1 К. По температурным рядам теплоемкости рассчитывают теплоемкости индивидуальных веществ при данной температуре и *стандартном давлении* (P^0):

для органических веществ: $C_p^0 = a + bT + cT^2$,

для неорганических веществ: $C_p^0 = a + bT + c'T^{-2}$.

Коэффициенты используемых полиномов a , b , c и c' для индивидуальных веществ приведены в справочной литературе. Рассчитанная таким образом теплоемкость имеет размерность Дж/(моль·К).

Теплоемкости изменение ($\Delta_r C_p^0(T)$) – величина, учитывающая изменение теплоемкости системы, в которой протекает химическая реакция при *стандартном давлении* (P^0) и данной температуре. Изменение теплоемкости можно рассчитать по *второму следствию из закона Гесса*:

$$\Delta_r C_p^0(T) = \sum_i [v_i C_p^0(T)_i]_{\text{кон}} - \sum_i [v_i C_p^0(T)_i]_{\text{исх}}$$

или по обобщенному уравнению:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r c'T^{-2},$$

где $\Delta_r a$, $\Delta_r b$, $\Delta_r c$, $\Delta_r c'$ – величины, рассчитываемые с использованием *температурных рядов теплоемкости*, например:

$$\Delta_r a = \sum_i (v_i a_i)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i a_i)_{\text{исх}}.$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial P} \right), \text{ но так как } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \gg 0, \text{ то и } \left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T \gg 0.$$



Теплота (Q) – способ передачи энергии путем столкновения частиц *системы* с поверхностью раздела в результате хаотического движения. Конечное количество теплоты – Q , а бесконечно малое – δQ . Размерность теплоты в системе СИ – Дж. Теплота не является *функцией состояния*, а зависит от пути процесса. Однако при проведении процесса при постоянном объеме или постоянном давлении теплота приобретает свойства функции состояния:

$$Q_p = \Delta H \text{ (P = const); } Q_v = \Delta U \text{ (V = const).}$$

Теплота образования ($\Delta_f H_i(T)$) – количество *теплоты*, которое выделяется или поглощается в процессе образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, взятых в устойчивом *состоянии* при данных температуре и давлении. Стандартные теплоты образования различных веществ ($\Delta_f H_i^0(298)$) при температуре 298 К и *стандартном давлении* приведены в справочной литературе.

Теплота сгорания ($\Delta_c H_i(T)$) – количество *теплоты*, которое выделяется при полном сгорании 1 моль сложного вещества, чаще всего высших оксидов, взятых в устойчивом *состоянии* при данных температуре и давлении. Сгорание называется полным, когда входящий в соединение углерод сгорает до CO_2 , водород – до жидкой воды, сера – до SO_2 , азот – до молекулярного азота, галогены – обычно до галогенводородной кислоты. Стандартные теплоты сгорания различных веществ ($\Delta_c H_i^0(298)$) при температуре 298 К и *стандартном давлении* приведены в справочной литературе.

Термодинамическая система – отдельное тело или группа тел, находящихся в энергетическом или материальном взаимодействии между собой и мысленно обособленных от окружающей среды реальной или воображаемой границей.

Термодинамическое равновесие – равновесие, при котором наблюдается тепловое и механическое равновесие с окружающей средой, а также внутреннее, фазовое, химическое и электрохимическое равновесие. Тепловое равновесие означает равенство температур во всех частях системы и в окружающей среде. Механическое равновесие означает равенство внутрисистемного и внешнего давлений.

Термохимия – раздел физической химии, который занимается изучением *тепловых эффектов* химических реакций и физико-химических процессов.

Темкина-Шварцмана уравнение – уравнение, с помощью которого можно рассчитать изменение энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$) и стандартную константу равновесия химической реакции $K^0(T)$ по значениям *стандартного теплового эффекта* ($\Delta_r H^0(298)$), *изменения энтропии* ($\Delta_r S^0(298)$) и коэффициентов *температурных рядов теплоемкости* с использованием коэффициентов M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} :



$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0(298) - T\Delta_r S^0(298) - \\ - T(\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r cM_2 + \Delta_r c' M_{-2}).$$

тогда с использованием уравнения нормального сродства:

$$\ln K^0(T) = -\frac{\Delta_r H^0(298)}{RT} + \frac{T\Delta_r S^0(298)}{R} + \\ + \frac{1}{R}(\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r cM_2 + \Delta_r c' M_{-2}).$$

Коэффициенты M_n уравнения Темкина–Шварцмана не зависят от природы реагирующих веществ, определяются только температурой и приведены в справочной литературе.

Уравнение изобары – уравнение, описывающее зависимость константы равновесия от температуры. Для стандартной константы равновесия (K^0):

$$\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}.$$

Характер влияния температуры на константу равновесия определяет знак *теплового эффекта реакции* ($\Delta_r H^0(T)$). Если $\Delta_r H^0(T) < 0$, то с ростом температуры K^0 уменьшается, а если $\Delta_r H^0(T) > 0$ – то K^0 увеличивается. Если $\Delta_r H^0(T) = 0$, то K^0 не зависит от температуры. Уравнение изобары позволяет *рассчитать тепловой эффект реакции по температурной зависимости K^0* .

Уравнение изотермы – выражение, позволяющее рассчитать величину изменения *изобарно-изотермического потенциала* и предсказать направление протекания реакции, если известны *относительные парциальные неравновесные* давления реагирующих веществ в момент их смешения (\tilde{P}_i) и *стандартная константа равновесия* (K^0):

$$\Delta_r G^0(T) = - RT \ln K^0 + RT \ln \frac{\tilde{P}_3^{v_3} \tilde{P}_4^{v_4}}{\tilde{P}_1^{v_1} \tilde{P}_2^{v_2}}.$$

Уравнение нормального (стандартного) сродства – уравнение изотермы химической реакции переходит в уравнение нормального сродства, если в момент смешения компоненты находятся в стандартном *состоянии*, т.е. их относительные парциальные давления равны единице:

$$\Delta_r G^0(T) = - RT \ln K^0.$$

Уравнение нормального сродства позволяет рассчитать термодинамическую константу равновесия (K^0) по стандартному *изменению энергии Гиббса* $\Delta_r G^0(T)$, и наоборот.

Фугитивность (f_i) – величина, которую нужно подставить в выражение для *химического потенциала идеального газа*, чтобы получить действительное



значение химического потенциала реального газа: $\mu = \mu^0 + RT \ln \tilde{f}$, где μ^0 – стандартный химический потенциал; $\tilde{f} = f/P^0$ – относительная фугитивность реального газа; f – фугитивность реального газа, выраженная в единицах давления; P^0 – стандартное давление.

Фугитивность равна произведению коэффициента фугитивности на давление:

$$\tilde{f} = \gamma P.$$

Функция пути процесса – термодинамические функции, зависящие от пути осуществления процесса: теплота процесса (Q) и механическая работа (W).

Функция состояния – свойство системы, изменение которого не зависит от пути термодинамического процесса, а определяется только исходным и конечным состоянием системы, например, энтальпия, энтропия, внутренняя энергия, энергия Гиббса и т.д.

Функции характеристические – функции состояния системы (внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энергия Гиббса (A), энергия Гиббса-Гельмгольца (G), энтропия (S)), посредством которых и их производных по соответствующим параметрам могут быть выражены в явном виде все термодинамические свойства системы:

$$\left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]_V = T; \quad \left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]_S = -P; \quad \left[\frac{\partial H}{\partial S} \right]_P = T; \quad \left[\frac{\partial H}{\partial P} \right]_S = V;$$

$$\left[\frac{\partial A}{\partial T} \right]_V = -S; \quad \left[\frac{\partial A}{\partial V} \right]_T = -P; \quad \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S; \quad \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V$$

Энергия внутренняя (U) – совокупность всех видов потенциальной энергии взаимодействия частиц в системе и кинетической энергии их движения, т.е. поступательной, вращательной, колебательной энергий молекул, энергии движения электронов, внутриядерной энергии и т.д. Внутренняя энергия является функцией состояния системы, абсолютное значение которой определить невозможно. При записи термодинамических уравнений используют значения конечного изменения внутренней энергии – ΔU или бесконечно малого – dU . Изменение внутренней энергии при $V = \text{const}$ и $S = \text{const}$ служит критерием возможности самопроизвольного протекания процесса и равновесия в закрытых системах. При $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ изменение внутренней энергии является тепловым эффектом химической реакции: $\Delta_r U(T) = Q_v$.

Стандартное изменение внутренней энергии при нагревании 1 моль индивидуального вещества может быть рассчитано по формуле:

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - P \Delta V,$$

где ΔH^0 – стандартное изменение энтальпии.



Размерность внутренней энергии – Дж/моль.

Энтальпия (H) – функция состояния системы, которую называют «энергией расширенной системы». $H = U + PV$, где U – внутренняя энергия. Абсолютное значение энтальпии определить невозможно. При записи термодинамических уравнений используют значения конечного изменения энтальпии – ΔH или бесконечно малого – dH . Изменение энтальпии при $P = \text{const}$ и $S = \text{const}$ служит критерием возможности самопроизвольного процесса и равновесия в закрытых системах. При $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$ изменение энтальпии является тепловым эффектом химической реакции: $\Delta_r H(T) = Q_p$.

Изменение энтальпии при нагревании 1 моль индивидуального вещества при стандартном давлении может быть рассчитано с использованием справочных данных по формуле:

$$\Delta H^0 = \int_{T_2}^{T_1} C_p^0 dT,$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении.

Размерность внутренней энергии – Дж/моль.

Энтропия (S) – функция состояния системы, которую второй закон термодинамики определяет как меру той энергии, которая не может быть переведена в полезную работу и рассеивается в ходе процесса, энтропия мера беспорядка в системе. Для обратимого процесса энтропия равна отношению количества теплоты (Q), выделившегося или поглотившегося при переходе системы из начального состояния в конечное, к температуре (T):

$$dS_{\text{обр}} = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \text{ и } \Delta S_{\text{обр}} = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}.$$

При записи термодинамических уравнений используют конечное изменение энтропии – ΔS , или бесконечно малое – dS .

Согласно постулату Планка возможен расчет абсолютных значений энтропии индивидуальных веществ. Значения энтропий при стандартном давлении и $T = 298 \text{ K}$ ($S_i^0(298)$) приведены в справочной литературе. Энтропии индивидуальных веществ при $T \neq 298 \text{ K}$ ($S_i^0(T)$) можно рассчитать, используя температурные ряды теплоемкости, по уравнению:

$$S_i^0(T) = S_i^0(298) + \Delta S^0,$$

где ΔS^0 – стандартное изменение энтропии при нагревании индивидуального вещества.

Размерность энтропии – Дж/(моль·K).

Энтропии изменение – стандартное изменение энтропии в ходе химической реакции при температуре T можно определить, используя уравнение:



$$\Delta_r S^0(T) = \Delta_r S^0(298) + \int_{298}^T \frac{(\Delta_r C_p^0)}{T} dT,$$

где $\Delta_r C_p^0(T)$ – стандартное изменение теплоемкости; $\Delta_r S^0(298)$ – изменение энтропии в ходе химической реакции при стандартном давлении и $T=298$ К, которое рассчитывается на основании второго следствия из закона Гесса:

$$\Delta_r S^0(298) = \sum_i [\nu_i S_i^0(298)]_{\text{кон}} - \sum_i [\nu_i S_i^0(298)]_{\text{исх}},$$

где $S_i^0(298)$ – энтропии индивидуальных веществ, приведенные в справочной литературе.

Изменение энтропии при фазовых переходах можно определить, используя уравнение:

$$\Delta S = \frac{\Delta_{\text{ф.п}} H}{T_{\text{ф.п}}},$$

где $\Delta_{\text{ф.п}} H$ и $T_{\text{ф.п}}$ – тепловой эффект и температура фазового перехода соответственно. При фазовых переходах энтропия изменяется скачком.

Изменение энтропии жидкого или твердого индивидуального вещества при изменении температуры рассчитывается по уравнению I с использованием значений средних теплоемкостей (\bar{C}_p) или по уравнению II с использованием температурных рядов теплоемкости:

$$\Delta S = \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{I}), \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} \quad (\text{II}).$$

При наличии нескольких фазовых переходов и нагревании вещества в различных агрегатных состояниях изменение энтропии можно рассчитать по уравнению:

$$\Delta S = \sum \Delta S_{(T_n - T_k)} + \sum \frac{\Delta_{\text{ф.п}} H}{T_{\text{ф.п}}},$$

где $\sum \Delta S_{(T_n - T_k)}$ – сумма, учитывающая изменение энтропии при нагревании вещества, находящегося в определенном агрегатном состоянии в температурном интервале от T_n до T_k ; $\sum \frac{\Delta_{\text{ф.п}} H}{T_{\text{ф.п}}}$ – сумма, учитывающая изменение энтропии за счет фазовых переходов.

Изменение энтропии идеального газа при переменных T и P или T и V определяются по уравнениям:

$$\Delta S = \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{или} \quad \Delta S = \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1},$$



где \bar{C}_p и \bar{C}_v – средние теплоемкости при $P = \text{const}$ и $V = \text{const}$.

Изменение энтропии при образовании 1 моль смеси идеальных газов равно:

$$\Delta S = -R \sum x_i \ln x_i.$$

Изменение энтропии при смешении идеальных газов:

$$\Delta_{\text{см}} S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

Расчет абсолютного значения энтропии:

$$S_T^0 = S_0^0 + \int_0^{T_{\alpha\beta}} \left(\frac{C_{p,\alpha}^0}{T} \right) dT + \frac{\Delta_{\alpha\beta} H^0}{T_{\alpha\beta}} + \int_{T_{\beta}}^{T_{пл}} \left(\frac{C_{p,\beta}^0}{T} \right) dT + \frac{\Delta_{пл} H^0}{T_{пл}} + \\ + \int_{T_{пл}}^{T_{исп}} \left(\frac{C_{p,\beta}^0}{T} \right) dT + \frac{\Delta_{паробр} H^0}{T_{исп}} + \int_{T_{исп}}^T \left(\frac{C_{p,v}^0}{T} \right) dT.$$

Энергия Гиббса (G) – *изобарно-изотермический потенциал, функция состояния системы*: $G = U - TS + PV = A + PV = H - TS$. Абсолютное значение энергии Гиббса определить невозможно. При записи термодинамических уравнений используют конечное изменение энергии Гиббса – ΔG или бесконечно малое – dG . Изменение энергии Гиббса служит *критерием возможности самопроизвольного процесса и равновесия в закрытых системах* при $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

Стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции при $T = 298$ К может быть рассчитано на основании *второго следствия из закона Гесса*:

$$\Delta_r G^0(298) = \sum_i [\nu_i \Delta_f G_i^0(298)]_{\text{кон}} - \sum_i [\nu_i \Delta_f G_i^0(298)]_{\text{исх}},$$

где $\Delta_f G_i^0(298)$ – значения энергий Гиббса образования индивидуальных веществ при $T = 298$ К и *стандартном давлении*, приведенные в справочной литературе.

При температуре $T \neq 298$ К $\Delta_r G(T)$ можно определить по уравнению *Гиббса-Гельмгольца*, по уравнению *нормального сродства*, по уравнению *Темкина-Шварцмана* или по *приведенным значениям энергий Гиббса*.

Размерность энергии Гиббса – Дж/моль.

Зависимость энергии Гиббса от естественных переменных:

$$G = H - TS = U + PV - TS,$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT,$$

$$\text{так как } dU = TdS - PdV, \text{ то}$$

$$dG = TdS - PdV + PdV + VdP - TdS - SdT = VdP - SdT.$$

Изменение энергии Гиббса при смешении идеальных газов.



$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = n_1 RT \ln \left(\frac{P_1}{P} \right) + n_2 RT$$

$$\text{или} \quad \Delta G_{\text{см}} = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2.$$

Энергия Гиббса-Гельмгольца (A) – *изохорно-изотермический потенциал* или свободная энергия: $A = U - TS = H - PV - TS$ является *функцией состояния системы*. Абсолютное значение энергии Гиббса-Гельмгольца определить невозможно. При записи термодинамических уравнений используют конечное изменение энергии Гиббса-Гельмгольца – ΔA или бесконечно малое – dA . Изменение энергии Гиббса-Гельмгольца служит *критерием возможности самопроизвольного процесса и равновесия в закрытых системах* при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$.

Изменение энергии Гиббса-Гельмгольца в химической реакции можно рассчитать по соотношению $\Delta_r A(T) = \Delta_r G(T) - \Delta \nu RT$ или по уравнению *Гиббса-Гельмгольца*. Размерность энергии Гиббса-Гельмгольца – Дж/моль.

Энергия Гиббса приведенная (приведенный термодинамический потенциал) (Φ^0 или $\Phi^{0'}$) – функция, определяемая выражениями, которые связывают *энергию Гиббса (G^0) и энтальпию (H^0)*:

$$\Phi^0(T) = -\frac{G^0(T) - H^0(0)}{T} \quad \text{или} \quad \Phi^{0'}(T) = -\frac{G^0(T) - H^0(298)}{T}.$$

С использованием приведенной энергии Гиббса можно рассчитать *изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^0(T)$ и стандартную константу равновесия K^0* по уравнениям:

$$\Delta_r G^0(T) = T \Delta_r \left[\frac{G^0(T) - H^0(0)}{T} \right] + \Delta_r H^0(0) = -T \Delta_r \Phi^0(T) + \Delta_r H^0(0) \quad \text{или}$$

$$\Delta_r G^0(T) = T \Delta_r \left[\frac{G^0(T) - H^0(298)}{T} \right] + \Delta_r H^0(298) = -T \Delta_r \Phi^{0'}(T) + \Delta_r H^0(298),$$

$$\ln K^0(T) = \frac{1}{R} \left[\Delta_r \Phi^0(T) - \frac{\Delta_r H^0(0)}{T} \right] \quad \text{или} \quad \ln K^0(T) = \frac{1}{R} \left[\Delta_r \Phi^{0'}(T) - \frac{\Delta_r H^0(298)}{T} \right],$$

где $\Delta_r H^0(0)$ и $\Delta_r H^0(298)$ – *тепловые эффекты* химической реакции при температуре 0 К и 298 К соответственно. Величины $\Delta_r \Phi^0$ или $\Delta_r \Phi^{0'}$ рассчитываются по *второму следствию из закона Гесса* по значениям приведенных термодинамических потенциалов индивидуальных веществ, представленных в справочной литературе.



ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ

Азеотропная смесь (азеотроп) – раствор, при кипении которого получается пар того же *состава*, что и исходный раствор. Азеотропы имеют более низкую или более высокую температуры кипения по сравнению как со смесями другого состава, так и с чистыми *компонентами*. Точки на *диаграмме состояния* температура-состав, отвечающие температуре кипения азеотропных смесей, условно инвариантны, т.е. *число степеней свободы* для таких смесей равно нулю.

Алексеева правило – правило, определяющее положение *критической точки* на *фазовых диаграммах* температура-состав для *системы*, состоящей из двух жидкостей с ограниченной растворимостью. Середины *нод*, расположенных между точками, отвечающими *составу* жидких равновесных *фаз* при разных температурах, лежат на одной прямой, идущей от критической точки.

Вариантность системы – см. *число степеней свободы*.

Гетероазеотроп – жидкая *гетерогенная система*, состоящая из двух ограниченно смешивающихся жидкостей, общий *состав* которой совпадает с составом пара, находящегося в *равновесии* с двумя жидкими *фазами*.

Гиббса правило фаз – закон *равновесия фаз*, устанавливающий связь между числом *компонентов* (K) и числом *фаз* (Φ): $C = K - \Phi + n$, где C – число термодинамических *степеней свободы* или *вариантность системы*; n – число независимых *параметров* (давление, температура, электрический потенциал и т.п.), влияющих на *состояние гетерогенной системы*. В частных случаях, когда из внешних факторов на систему оказывает влияние только температура ($P = \text{const}$) или давление ($T = \text{const}$), правило фаз принимает вид: $C_{\text{ysl}} = K - \Phi + 1$. Правило фаз Гиббса позволяет предсказать возможность изменения *фазового состава* гетерогенной системы.

Граница раздела фаз (межфазная поверхность, поверхность раздела фаз) – поверхность, ограничивающая отдельные *гомогенные фазы гетерогенной системы* и обладающая избыточной *поверхностной энергией*.

Диаграмма плавкости – диаграмма, выражающая зависимость температур плавления смесей от их *состава* при $P = \text{const}$.

Диаграмма кипения – выражает зависимость температур кипения смесей от *состава* при $P = \text{const}$ или давлений от состава при $T = \text{const}$.

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) – пространственная (трехмерная) или плоская (двухмерная) диаграмма, выражающая зависимость *состояния системы* и *фазовых равновесий* в ней от внешних условий (давление, объем, температура, состав). Для *однокомпонентных систем* чаще используют диаграммы «давление-температура», для *двухкомпонентных* – «давление – состав» (при $T = \text{const}$) или «температура – состав» (при $P = \text{const}$).



Дистектика – максимум на линии *ликвидуса* на *диаграмме плавкости системы* с образованием *конгруэнтно* плавящегося (устойчивого) химического соединения. Этот максимум отвечает температуре плавления (кристаллизации) устойчивого химического соединения, т.е. соединения, плавящегося без разложения. При этой температуре в системе находятся две *фазы* – расплав и кристаллы устойчивого химического соединения.

Жидкости линия – линия на *диаграмме кипения*, которая соединяет *фигуративные точки*, характеризующие температуры, при которых начинают кипеть жидкие исходные смеси данного *состава*. Фигуративные точки, лежащие ниже этой линии, отвечают жидкому *состоянию равновесных фаз*.

Законы Вревского определяют влияние температуры и давления на равновесный состав фаз:

первый закон – при повышении температуры из раствора испаряется преимущественно тот компонент, парциальная мольная теплота испарения которого больше, что приводит к повышению относительной концентрации его в паре;

второй закон – для положительного азеотропа (максимум на диаграмме давления пара и минимум на диаграмме кипения) как повышение температуры, так и давления, приводит к увеличению концентрации в азеотропе того компонента, парциальная мольная энтальпия испарения которого больше. Для отрицательного азеотропа (минимум на диаграмме давления пара и максимум на диаграмме кипения) и повышение температуры, и повышение давления, приводит к увеличению концентрации в азеотропе того компонента, парциальная мольная энтальпия испарения которого меньше.

Закон идеального раствора – *парциальные давления* пара растворителя и растворенного вещества, а также общее давление пара над идеальным раствором линейно зависят от *состава* раствора. См. *закон Рауля, идеальный раствор*.

Закон Коновалова первый – пар, находящийся в *равновесии* с жидкостью, богаче тем компонентом, добавление которого к раствору понижает температуру кипения смеси или повышает давление насыщенного пара над раствором.

Закон Коновалова второй – экстремальные точки (*точки азеотропа*) на *диаграммах* давление–состав и температура–состав отвечают реальным двухкомпонентным растворам, в которых *состав* жидкости совпадает с составом *равновесного* с ней пара. Появление точек азеотропа связано с интенсивными межмолекулярными взаимодействиями *компонентов*.

Закон Рауля – равновесное *парциальное давление* пара компонента (P_i) в *идеальном растворе* пропорционально *мольной доле* ($x_i^ж$) этого компонента в растворе: $P_i = P_i^0 x_i^ж$, где P_i^0 – давление пара над чистым растворителем.

Закон равновесия фаз – см. *правило фаз Гиббса*.



Инконгруэнтное плавление – плавление, приводящее к образованию жидкой *фазы*, *состав* которой не совпадает с составом твердого химического соединения, из которого жидкость образовалась.

Клапейрона уравнение – справедливо для фазовых переходов I рода и связывает наклон любой линии многовариантного равновесия «**p–T**» диаграммы с теплотой и изменением объема соответствующего фазового перехода:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{фаз.пер}} H}{T_{\text{фаз.пер}} \Delta V_{\text{фаз.пер}}}.$$

Клапейрона – Клаузиуса уравнение – справедливо для равновесий «жидкость–пар» и «твердое–пар», то есть для процессов парообразования:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{парообр}} H}{RT^2}$$

Компонент – индивидуальные вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех *фаз* данной *системы*, называются *независимыми компонентами*. Число компонентов (**K**) находится как разность между числом *составляющих веществ* (**B**) и числом уравнений, связывающих концентрации веществ в *равновесных фазах* (**Y**): **K=B–Y**.

Конгруэнтное плавление – плавление, приводящее к образованию жидкой *фазы*, *состав* которой совпадает с составом устойчивого твердого химического соединения, из которого образовался расплав.

Кривые охлаждения (нагревания) – графики зависимости изменения температуры *системы* во времени при охлаждении (нагревании) расплавов определенного *состава*, на основании которых строятся *диаграммы состояния* «температура–состав». При отсутствии фазовых изменений температура в системе будет изменяться плавно. При изменении фазового состояния (выделение твердой *фазы* из жидкости, переход одной твердой модификации в другую) на кривых появляются изломы (*вариантность C = 1*) или горизонтальные участки – температурные остановки (**C = 0**).

Критическая точка (температура) на диаграммах расслоения – температура, при которой *составы равновесных жидких фаз* в *системе*, состоящей из двух жидкостей с ограниченной растворимостью, становятся одинаковыми. Точки на диаграмме «температура–состав», отвечающие критической температуре, условно инвариантны, т.е. *число степеней свободы* равно нулю.

Ликвидуса линия (ликвидус) – линия на *диаграмме плавкости*, которая соединяет *фигуративные точки*, характеризующие температуры, при которых из жидких расплавов данного *состава* начинается кристаллизация твердой *фазы*. Фигуративные точки, лежащие выше этой линии, отвечают жидкому *состоянию системы*.

Нода – см. *соединительная прямая*.



Пара линия – линия на *диаграмме кипения*, которая соединяет *фигуративные точки*, характеризующие температуры, при которых исчезают последние капли исходной смеси данного *состава*. Фигуративные точки, лежащие выше этой линии отвечают парообразному *состоянию системы*.

Перегонка летучих жидких смесей простая – метод разделения жидких смесей при их непрерывном нагревании с отводом и конденсацией образующегося пара. При этом исходную смесь можно разделить на две жидкости: одна из них обогатится *компонентом А*, а другая – компонентом В.

Перегонка летучих жидких смесей фракционная – метод разделения жидких смесей с получением чистых *компонентов* путем последовательного многократного проведения операций испарения и конденсации.

Перитектики линия – линия на *диаграмме плавкости системы* с образованием *инконгруэнтно* плавящегося (неустойчивого) химического соединения, проведенная параллельно оси *состава* при *перитектической* температуре. Линия перитектики совпадает с линией *солидуса*.

Перитектическая точка (перитектика) – точка перегиба на линии *ликвидуса* на *диаграмме плавкости системы* с образованием *инконгруэнтно* плавящегося (неустойчивого) химического соединения. Эта точка отвечает температуре распада неустойчивого химического соединения, т.е. соединения, устойчивого лишь до определенной (*перитектической*) температуры.

Перитектическая температура – температура, при которой неустойчивое химическое соединение разлагается на кристаллы одного из *компонентов*, из которых оно образовано, и на жидкий расплав. *Состав* расплава отвечает *перитектической точке*. При этом в *системе* находятся три *фазы* – жидкая и две твердых, состав которых определяется по *правилу соединительной прямой*, а *число степеней свободы* равно нулю, т.е. система *инвариантна*.

Поверхность раздела фаз – см. *граница раздела фаз*.

Правило рычага – правило, позволяющее определить количественные соотношения между равновесными *фазами*. Согласно правилу рычага массы (состав системы выражен в массовых процентах) или количества (состав системы выражен в мольных процентах) равновесных фаз обратно пропорциональны отрезкам, на которые делит *соединительную прямую* *фигуративная точка гетерогенной системы*.

Правило соединительной прямой – правило, согласно которому для определения *числа и состава равновесных фаз* надо провести *соединительную прямую* до пересечения с линиями диаграммы, отвечающими фазовым изменениям (*линии пара, жидкости, ликвидуса* и т.п.). Число фаз будет равно числу пересечений. Составы равновесных фаз можно определить, опустив перпендикуляры из точек пересечения на ось *состава системы*.

Принцип непрерывности – положение, согласно которому при непрерывном изменении *параметров*, определяющих *состояние системы* (темпера-

туры, давления, концентрации) свойства ее отдельных *фаз* изменяются также непрерывно до тех пор, пока не изменится число или характер фаз. В пределах одной фазы свойства системы изменяются плавно, непрерывно, а при появлении новых или исчезновении существующих фаз – скачком.

Принцип соответствия – положение, согласно которому каждой *фазе* или каждому комплексу *равновесных фаз системы* соответствует определенный геометрический образ (точка, линия, участок плоскости) на *диаграмме состояния*.

Равновесие фазовое – *термодинамическое равновесие* в системе, состоящей из нескольких *фаз*.

Раствор идеальный – раствор, при образовании которого *энергия Гиббса* уменьшается, *энтропия* – возрастает, а *энтальпия*, *теплоемкость*, *внутренняя энергия* и объем не меняются.

Сверхкритическое состояние вещества (сверхкритический флюид) – называется состояние вещества при температурах и давлениях выше критических. В этом состоянии вещество имеет плотность, вязкость и подвижность частиц, промежуточные между свойствами жидкости и газа. Сверхкритические флюиды разных веществ смешиваются между собой в любом соотношении (неограниченно). Примером является атмосфера Венеры, состоящая из CO_2 (96,5 %) и азота (3,5 %) при температуре 735 К и давлении 9,3 МПа.

Система гетерогенная – *система*, состоящая из нескольких *фаз*.

Соединительная прямая – изотерма, проведенная через находящуюся в гетерогенной области *фигуративную точку*, между линиями, которые характеризуют фазовые изменения (*линии пара, жидкости, ликвидуса* и т.п.).

Солидуса линия – линия на *диаграмме плавкости*, которая соединяет *фигуративные точки*, характеризующие температуры, ниже которых в *системе* существуют только твердые фазы.

Состав системы – состав *гомогенной* или *гетерогенной системы* определяется по пересечению перпендикуляра, опущенного из данной *фигуративной точки*, и оси состава системы.

Состав фазы – составы *равновесных фаз* определяются по *правилу соединительной прямой*.

Составляющие вещества – индивидуальные химические соединения, которые могут быть выделены из *гетерогенной системы* и существовать вне ее самостоятельно.

Термический анализ – совокупность экспериментальных методов определения температуры как функции времени, при которой в *равновесной системе* данного *состава* изменяется число фаз.

Точка фигуративная – точка на диаграмме, изображающая *состояние равновесной системы* при данной температуре и данном *составе*.



Трутона правило – для неполярных жидкостей отношение энтальпии испарения к нормальной температуре является приблизительно постоянной величиной:

$$\frac{\Delta_{\text{исп}} H}{T_{\text{исп}}} = (\Delta_{\text{исп}} S)_{T_{\text{исп}}} = (88 + 1) \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}}.$$

Фаза – гомогенная часть *гетерогенной термодинамической системы*, обладающая одинаковыми физико-химическими свойствами и ограниченная от других частей системы *границей (поверхностью) раздела фаз*.

Фазовая диаграмма – см. *диаграмма состояния*.

Число степеней свободы (вариантность) системы (С) – число независимых параметров – давление, температура, концентрация *компонентов*, которые можно изменять в некотором интервале без изменения числа и характера равновесных *фаз*.

Эвтектика (эвтектическая смесь) – плавящаяся при постоянной (*эвтектической*) температуре смесь двух типов кристаллов. При этом образуется расплав, *состав* которого равен общему составу исходной твердой смеси.

Эвтектики линия – линия на *диаграмме плавкости*, проведенная параллельно оси состава при *эвтектической* температуре. Линия эвтектики совпадает с линией *солидуса*.

Эвтектическая температура – минимальная температура, при которой заканчивается кристаллизация расплава любого *состава* или начинается плавление твердой *двухкомпонентной системы*. При этой температуре в системе происходит одновременная кристаллизация обоих компонентов, и присутствуют три *фазы* – жидкая (*эвтектический расплав*) и две твердых (кристаллы чистых соединений). *Число степеней свободы* при этой температуре равно нулю, т.е. система *инвариантна*.

Эвтектический расплав – расплав, насыщенный по отношению к обоим компонентам и образующийся при плавлении *эвтектической смеси*. *Состав* эвтектического расплава соответствует точке пересечения линий *ликвидуса* и *солидуса*.



ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Гальванический элемент – см. *электрохимическая цепь*.

Закон Кольрауша – молярная электропроводность электролита при бесконечном разведении равна сумме ионных электропроводностей ионов, образующих молекулу электролита.

Законы Фарадея. *Первый закон Фарадея* – при прохождении постоянного электрического тока через границу раздела «проводник первого рода/проводник второго рода» масса электрохимически превращенного вещества прямо пропорциональна количеству прошедшего электричества:

$$m = gIt - gQ,$$

где g – электрохимический эквивалент; I – сила тока; t – время пропускания тока; Q – количество прошедшего электричества.

Второй закон Фарадея – при одинаковом количестве электричества, прошедшего через границу раздела фаз, массы прореагировавших веществ соотносятся между собой как их молярные массы эквивалентов:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{экв}}(A)}{M_{\text{экв}}(B)} m = \dots = \text{const.}$$

Ионная сила раствора – полусумма произведений концентраций ионов на их зарядовое число в квадрате:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i x_i^z.$$

Нернста уравнение – уравнение, связывающее величину электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента (электрохимической цепи) с активностями реагирующих веществ. Для квазистатической обратимой реакции общего вида $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ значение E можно рассчитать по уравнению Нернста, которое записывается в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}}{a_3^{\nu_3} a_4^{\nu_4}},$$

где E^0 – стандартная ЭДС; a_i и ν_i – активность и стехиометрический коэффициент i -го компонента реакции; z – число электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительной реакции.

Например, при $T = 298,15$ К для реакции $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$, подставив значения $R = 8,314$ Дж/(моль · К), $F = 96485$ Кл/моль-экв, $z = 2$, заменив натуральный логарифм на десятичный и учитывая, что $a_{Cu} = 1$ и $a_{Zn} = 1$, получим выражение:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}.$$

Полуэлемент – см. *электрод*.



Потенциал диффузионный – скачок потенциала, возникающий на границе раздела двух растворов электролитов в одинаковом растворителе. Эти растворы или имеют разную концентрацию одного и того же электролита, или содержат различные электролиты.

Потенциал электродный – скачок потенциала, возникающий на границе раздела жидкой и твердой фаз, которые входят в состав электрода. Потенциал электрода возникает в результате формирования на границе раздела фаз «металл-раствор» двойного электрического слоя, который определяет свойства данной электрохимической системы. По аналогии с ЭДС потенциал электрода может быть рассчитан из уравнения Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм участников реакции, в степенях их стехиометрических коэффициентов; φ^0 – стандартный электродный потенциал. Размерность электродного потенциала в системе СИ – В.

Потенциал электродный стандартный (φ^0) – потенциал любого электрода, вычисленный относительно нормального водородного электрода. Стандартный электродный потенциал равен ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и нормального водородного электрода. Значения стандартных электродных потенциалов различных электродов при температуре $T = 298,15 \text{ K}$ сведены в таблицы.

Потенциалоопределяющая реакция – см. электродный процесс.

Проводники второго рода – проводники, обладающие ионной проводимостью (растворы и расплавы электролитов).

Проводники первого рода – проводники, электрическая проводимость которых обусловлена движением электронов (металлы и некоторые неметаллы).

Скачок потенциала возникает на межфазной границе в двойном электрическом слое, который образуется в результате нарушения баланса электрических зарядов в контактирующих фазах.

Солевой мост – концентрированный (обычно насыщенный) раствор хорошо растворимой соли, у которой скорости движения катиона и аниона и их молярные электрические проводимости приблизительно одинаковы (NH_4NO_3 , KCl , KNO_3). Через солевой мост осуществляется контакт между растворами электролитов в элементах без переноса ионов. При его использовании устраняется диффузионный потенциал, возникающий на границе раздела растворов различных электролитов, входящих в состав полуэлементов.

Среднеионные активности – так как активности отдельных ионов экспериментально неопределимы (хотя это не исключает их теоретический расчет),



на практике для характеристики состояния электролита в растворе используют *среднюю* (среднегеометрическую) *ионную активность* (a_{\pm}):

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+^{v_+} a_-^{v_-}} = v_{\pm} m_{\pm}, \quad v_{\pm} = \sqrt{v_+^{+} v_-^{-}}.$$

Среднеионные коэффициенты активности – γ_{\pm} :

$$\begin{aligned} m_{\pm} &= \sqrt{m_+^{v_+} m_-^{v_-}} = \left(v_+^{v_+} m_+^{v_+} \right)^{\frac{1}{v_+^{+} v_-^{-}}} \cdot \left(v_-^{v_-} m_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+^{+} v_-^{-}}} = \\ &= \left(v_+^{v_+} v_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+^{+} v_-^{-}}} m. \end{aligned}$$

Среднеионная моляльность (m_{\pm}):

$$a_2 = a_+^{v_+} a_-^{v_-}.$$

Температурный коэффициент ЭДС $(\partial E / \partial T)_P$ – определяется обработкой экспериментальных зависимостей *ЭДС гальванических элементов* от температуры или расчетным путем по уравнению, которое получается при дифференцировании выражения, описывающего зависимость ЭДС от температуры.

Топливные элементы – гальванический элемент, который вырабатывает электрический ток при непрерывной подаче восстанавливающих и окисляющих веществ и непрерывном отводе продуктов реакции.

Химические источники тока – гальванические элементы, позволяющие превращать химическую энергию в электрическую. Гальванические элементы разделяют на первичные, вторичные и топливные. *Первичные гальванические элементы* не могут быть возвращены в рабочее состояние после того, как активное вещество будет израсходовано. Вторичные гальванические элементы после истощения можно регенерировать, если пропустить через них электрический ток.

Электрическая работа ($W_{эл}$) – максимально полезная *работа*, совершаемая в *гальваническом элементе*. Электрическая работа связана с ЭДС и с изменением энергии Гиббса соотношением:

$$W_{эл} = zFE = -\Delta_r G(T),$$

где z – число электронов, отданных или принятых в электродных реакциях; F – число Фарадея; E – ЭДС гальванического элемента.

Электрод (полуэлемент) – *система*, состоящая из двух *фаз*, одна из которых является *электролитом*, а другая – металлом или полупроводником.

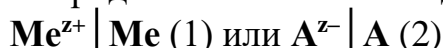
Электрод необратимый – *электрод*, на котором при перемене направления электрического тока протекают *электродные процессы*, необратимые друг другу, т.е. разные окислительно-восстановительные реакции.



Электрод обратимый – *электрод*, на котором при перемене направления электрического тока протекают окислительно-восстановительные реакции, обратные друг другу, т.е. противоположные по направлению.

Электрод первого рода – *электрод*, представляющий собой металл или металлоид, погруженный в раствор, содержащий одноименные ионы. В *электродных процессах* на электродах первого рода принимает участие один вид ионов. *Потенциал электрода* первого рода, обратимого относительно катиона (1), возникает в результате протекания *потенциалопределяющей реакции* $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightleftharpoons \text{Me}$. Потенциал электрода первого рода, обратимого относительно аниона (2), возникает в результате протекания *потенциалопределяющей реакции* $\text{A} + ze^- \rightleftharpoons \text{A}^{z-}$.

Схема электрода первого рода записывается в виде:



Расчет потенциала электрода первого рода, *обратимого* относительно катиона (1) и обратимого относительно аниона (2), производится по уравнениям:

$$\varphi_I = \varphi_I^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \text{ (1) или } \varphi_I = \varphi_I^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z-}} \text{ (2),}$$

где φ_I^0 – *стандартный электродный потенциал* электрода первого рода; $a_{\text{Me}^{z+}}$ – *активность* ионов металла; $a_{\text{A}^{z-}}$ – *активность* ионов металлоида в растворе электролита.

Примером металлических электродов первого рода является медный электрод $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$, на котором протекает реакция: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$.

К металлоидным электродам первого рода относится селеновый электрод $\text{Se}^{2-} | \text{Se}$, на котором протекает реакция: $\text{Se} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$.

Медный электрод обратим относительно катиона, селеновый электрод обратим относительно аниона.

К электродам первого рода относятся *амальгамные* и *газовые* электроды.

Электрод второго рода – *система*, в которой металл, покрытый слоем его труднорастворимого соединения, погружен в раствор *электролита*, содержащего анионы, которые входят в состав труднорастворимого соединения. Схема электрода второго рода записывается в виде:



где MeA – труднорастворимое соединение металла Me ; A^{z-} – одноименный анион хорошо растворимой соли (электролита).

Потенциал электрода второго рода возникает в результате протекания *потенциалопределяющей реакции* $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightleftharpoons \text{Me}$ с участием ионов металла, которые образуются при диссоциации труднорастворимого соединения: $\text{MeA} \rightleftharpoons \text{Me}^{z+} + \text{A}^{z-}$. Суммарный *электродный процесс* описывается реакцией: $\text{MeA} + ze^- \rightleftharpoons \text{Me} + \text{A}^{z-}$. Отличием электродов второго рода является то, что они обратимы как относительно катиона, так и относительно аниона. Причина этого явления заключается в том, что потенциал электрода определяется *активностями*



в растворе обоих видов ионов, которые связаны между собой через произведение растворимости труднорастворимой соли ($ПР = a_{A^{z-}}^{v_A} a_{Me^{z+}}^{v_{Me}}$).

Уравнение Нернста для расчета электродного потенциала электрода второго рода, обратимого относительно аниона, записывается в виде:

$$\varphi_{II} = \varphi_{II}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}},$$

где φ_{II}^0 – стандартный электродный потенциал электрода второго рода; $a_{A^{z-}}$ – активность анионов в растворе.

Электрод хлорсеребряный – электрод второго рода, представляющий собой серебряную пластинку, покрытую слоем хлорида серебра и погруженную в раствор хлорида калия или соляной кислоты: $Cl^- | AgCl, Ag$. На данном электроде протекает реакция $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$, а электродный потенциал при $T = 298,15$ К рассчитывается по уравнению: $\varphi = \varphi^0 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$.

Потенциал хлорсеребряного электрода устойчив во времени, хорошо воспроизводим и слабо зависит от внешних условий – температуры и давления, поэтому он широко применяется в качестве электрода сравнения при определении потенциалов отдельных электродов и рН растворов.

Электродвижущая сила (ЭДС) – электрическая характеристика гальванического элемента, равная алгебраической сумме скачков потенциала, возникающих на границах раздела фаз, входящих в состав цепи. При устранении диффузионного потенциала ЭДС гальванического элемента может быть определена как разность потенциалов положительного φ_+ и отрицательного φ_- электродов: $E = \varphi_+ - \varphi_-$. Расчет ЭДС производится по уравнению Нернста. Размерность ЭДС в системе СИ – В.

Используя уравнение Гиббса–Гельмгольца по величине ЭДС (E) и температурного коэффициента ЭДС ($\partial E / \partial T$) можно рассчитать термодинамические функции реакции, протекающей в электрохимической цепи.

Изменение энергии Гиббса определяется по соотношению: $-\Delta_r G(T) = zFE$.

Расчет изменения энтропии реакции, протекающей в элементе, производится по уравнению:

$$\Delta_r S(T) = - \left(\frac{\partial \Delta_r G(T)}{\partial T} \right)_P = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P.$$

Тепловой эффект реакции $\Delta_r H(T)$ можно найти по формуле:

$$\Delta_r H(T) = zF \left(-E + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right).$$

Количество теплоты $Q(T)$, выделяющееся или поглощающееся при обратимом проведении процесса в элементе, рассчитывается по выражению:



$$Q(T) = T\Delta_r S(T) = zFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$

В приведенных уравнениях: z – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях; F – число Фарадея.

ЭДС гальванического элемента стандартная (E^0) – ЭДС гальванического элемента при активностях веществ, равных единице. Стандартная ЭДС гальванического элемента может быть рассчитана как разность стандартных потенциалов положительного φ_+^0 и отрицательного φ_-^0 электродов:

$$E^0 = \varphi_+^0 - \varphi_-^0.$$

Значение стандартной ЭДС связано с константой равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе, (K_a) и с числом электронов, участвующих в этой реакции (z), следующим уравнением:

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a^0.$$

Электродные (потенциалоопределяющие) процессы – окислительно-восстановительные реакции, протекающие между компонентами различных фаз и сопровождающиеся переходом заряженных частиц из одной фазы в другую, которые можно представить в виде: $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ze^- \Leftrightarrow \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$.

Электролит – вещество, которое в растворе или в расплаве самопроизвольно частично или полностью распадается на ионы – заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию.

Электропроводность – это электрическая проводимость раствора, помещенного между двумя плоскими параллельными электродами площадью каждого 1 м^2 , которые удалены друг от друга на расстояние 1 м .

Электропроводность (молярная) – это электрическая проводимость такого объема раствора, в котором содержится 1 моль электролита, помещенного между двумя плоскими параллельными электродами, которые удалены друг от друга на расстояние 1 м .

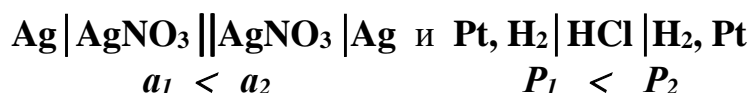
Электрохимическая цепь (гальванический элемент) – электрохимическая система, состоящая из различных фаз – проводников первого рода (электродов) и проводников второго рода (электролитов). В такой системе химическая энергия пространственно разделенных окислительно-восстановительных реакций превращается в электрическую энергию. На границах раздела фаз происходит переход заряженных частиц из одной фазы в другую, что приводит к возникновению в гальваническом элементе электродвижущей силы (ЭДС). В зависимости от устройства существуют электрохимические цепи без переноса ионов, с переносом ионов и с одним электролитом. Различают два вида электрохимических цепей: химические и концентрационные.



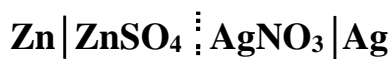
Электрохимическая цепь без переноса ионов – гальванический элемент, в котором граница непосредственного контакта между растворами электролитов отсутствует и растворы соединены через *солевой мост*, а также гальванический элемент, состоящий из двух *электродов*, погруженных в один и тот же электролит. Примерами цепей без переноса могут служить:



Электрохимическая цепь концентрационная – электрохимическая цепь, состоящая из *электродов*, на которых протекают одинаковые *потенциалопределяющие реакции*. В состав таких цепей входят или два одинаковых электролита с различной *активностью ионов* (a) или два одинаковых по природе, но отличающихся количественным составом *электрода*, погруженных в один общий раствор электролита. Электрическая работа концентрационной цепи равна работе выравнивания активностей ионов или количественного состава электродов. Примерами концентрационных элементов могут служить следующие цепи:



Электрохимическая цепь с переносом ионов – гальванический элемент, в котором на границе раздела растворов *электролитов* происходит прямой перенос ионов из одного раствора в другой. Схему электрохимической цепи с переносом ионов можно представить в виде:



Электроды амальгамные – *электроды*, состоящие из амальгамы металла, которая находится в контакте с раствором, содержащим ионы этого металла: $\text{Me}^{z+} | \text{Me(Hg)}$. *Потенциалопределяющая реакция*: $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightleftharpoons \text{Me(Hg)}$.

Электроды газовые – *электроды*, состоящие из инертного металла (Pt), который контактирует одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газообразного вещества: $\text{раствор} | \text{газ, Me}$. Газовые электроды могут быть обратимы относительно катиона или аниона.

Примером является водородный электрод: $\text{H}_3\text{O}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$, на котором протекает реакция: $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$

Расчет *потенциала* водородного электрода производится по уравнению:

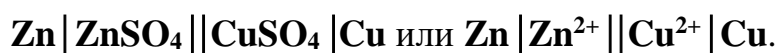
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}.$$

Стандартный потенциал водородного электрода при любой температуре условно принят равным нулю.



Электроды окислительно-восстановительные – *электроды*, состоящие из инертного металла (Pt), который погружен в раствор, содержащий вещества с различной степенью окисления **Red** и **Ox**. Схема окислительно-восстановительного *электрода* записывается в виде: **Ox, Red | Pt**, а *потенциалопределяющая реакция* – $\text{Ox} + ze^- \rightleftharpoons \text{Red}$.

Химическая цепь – *гальванический элемент*, состоящий из электродов, на которых протекают различные *потенциалопределяющие реакции*. Электрическая энергия возникает за счет энергии химической реакции, протекающей в цепи. Примером химической цепи служит медно–цинковый элемент, в котором протекает реакция $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ и схема которого записывается в виде:



ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Активированный комплекс – *переходное состояние*, возникающее при протекании всякого *элементарного химического акта*, когда в реагирующей *системе* исчезают отдельные связи в исходных молекулах и образуются новые связи, характерные для продуктов реакции.

Активный центр (каталитический) – определенные группы атомов *катализатора*, включающие несколько *адсорбционных активных центров* и участвующие в образовании химической связи с реагентами.

Аррениуса уравнение – отражает зависимость *константы скорости* реакции от температуры. Эта зависимость может быть представлена в формах:

дифференциальной:
$$\frac{d \ln k_T}{dT} = \frac{E_a}{RT^2};$$

интегральной:
$$k_T = k_0 \exp \left[- \frac{E_a}{RT} \right];$$

линейной:
$$\ln k_T = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

Боденштейна метод – см. *метод квазистационарных концентраций*.

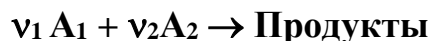
Вант-Гоффа правило – при повышении температуры на 10 К *скорость реакции* увеличивается в 2÷4 раза. Правило Вант-Гоффа можно представить в виде: $\frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma$, где γ – температурный коэффициент скорости реакции.

Вещества промежуточные – частицы (атомы, молекулы, ионы), возникающие при протекании сложных реакций, которые далее превращаются в продукты реакции. Промежуточные вещества являются достаточно устойчивыми, в отличие от *активированного комплекса*, и могут быть выделены из *системы* в форме индивидуальных соединений.



Время половинного превращения ($\tau_{1/2}$) – см. *период полураспада*.

Закон действующих масс (ЗДМ) – скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций (c_i) или давлений реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (ν_i) в уравнении реакции. Для элементарной химической реакции:



выражение ЗДМ запишется в виде *кинетического уравнения*: $r = k c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}$, где k – константа скорости химической реакции.

Для сложных реакций формально выражение ЗДМ можно представить в виде: $r = k \prod_i c_i^{n_i}$, где n_i – частный порядок реакции по данному реагенту.

Закон действующих поверхностей – скорость элементарной химической реакции, происходящей на поверхности катализатора, пропорциональна произведению поверхностных концентраций реагентов (моль/м²) в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, с которыми они входят в уравнение рассматриваемой реакции. Поверхностную концентрацию реагентов обычно заменяют на пропорциональную ей величину – *степень заполнения поверхности* Θ_i данным компонентом с учетом числа активных центров на поверхности. Для бимолекулярной реакции, протекающей на однородной поверхности катализатора, будем иметь:

$$r = k z \Theta_A^{\nu_1} \Theta_B^{\nu_2} \Theta_Z^{\nu_3}$$

где k – константа скорости поверхностной реакции; z – общее число адсорбционных центров на единице поверхности; Θ_A , Θ_B – доля центров, занятых исходными реагирующими компонентами; Θ_Z – доля свободных центров.

Катализ – явление ускорения реакций в присутствии веществ – *катализаторов*.

Катализатор – вещество, которое ускоряет химические реакции и вступает в промежуточное взаимодействие с реагирующими веществами, но не входит в состав продуктов реакции. Хотя бы в одной из стадий катализатор участвует в образовании *активированного комплекса* с исходными реагентами.

Кинетическое уравнение – уравнение, составленное на основе *закона действующих масс*, которое связывает *скорость реакции* с концентрациями или давлениями исходных веществ с учетом *константы скорости*. Кинетические уравнения в зависимости от *порядка реакции* в дифференциальной и в интегральной форме имеют вид:

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{d\tau} &= k c^0 = k, & c_\tau &= c_0 - k\tau & (n = 0); \\ -\frac{dc}{d\tau} &= k c, & c_\tau &= c_0 e^{-k\tau} & (n = 1). \end{aligned}$$

При равенстве начальных концентраций реагентов для реакции n -го порядка:



$$-\frac{dc}{d\tau} = kc^n, \quad c_\tau = \left[\frac{c_0^{n-1}}{1 + (n-1)c_0^{n-1}k\tau} \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (n > 1).$$

Константа скорости химической реакции (k) – коэффициент пропорциональности в выражении *закона действующих масс*. Константа скорости – величина, численно равная *скорости* процесса при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Она зависит от природы реагирующих веществ, наличия *катализатора*, природы и состава среды, температуры, т.п. и не зависит от концентрации реагентов и времени реакции. Разработаны различные *методы определения константы скорости реакции*.

Кинетически необратимые – односторонние реакции, **кинетически обратимые** реакции – двусторонние.

Кривая кинетическая – графическая зависимость концентрации реагентов от времени – $c = f(\tau)$.

Лимитирующая стадия – самая медленная стадия, которая определяет общую скорость процесса при большом количестве одновременно протекающих реакций. Закономерности лимитирующей стадии определяют наблюдаемые закономерности многостадийного процесса в целом.

Линдемана схема – кинетическая модель, объясняющая особенности элементарного акта в мономолекулярных реакциях, представляющая собой комбинацию двух бимолекулярных и одного мономолекулярного процессов (см. [11], с.575-578).

Метод квазистационарных концентраций (Боденштейна) – метод математического описания кинетики сложных реакций, основанный на положении о том, что разность скоростей образования и расходования *промежуточных веществ* весьма мала по сравнению с самими скоростями и может быть приравнена к нулю. Метод Боденштейна позволяет исключить из рассмотрения промежуточные вещества с высокой реакционной способностью и заменить сложную систему дифференциальных уравнений простыми алгебраическими выражениями.

Методы определения константы скорости и порядка реакции – существует несколько методов определения *константы скорости* и *порядка реакции (n)* по экспериментальным данным.

Метод Вант-Гоффа (интегральный) – метод определения *порядка реакции* по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости, построенной в координатах $\ln r = f(\ln c)$, или по уравнению $n = \ln(r_1/r_2)/\ln(c_1/c_2)$, где r_i – *скорость химической реакции* при данной концентрации исходного реагента c_i .

Метод графический основан на построении зависимостей концентрации реагирующих веществ от времени τ в соответствующих для конкретного порядка реакции прямолинейных координатах. Прямолинейные зависимости по-



лучаются в координатах: $c = f(\tau)$ для $n = 0$; $\ln c = f(\tau)$ для $n = 1$; $1/c^{n-1} = f(\tau)$ для $n > 1$ при равенстве начальных концентраций реагентов. Константа скорости (k) определяется по тангенсу угла наклона соответствующей прямолинейной зависимости ($k = -\operatorname{tg}\alpha$ при $n = 0$ и $n = 1$; $k = \operatorname{tg}\alpha$ при $n > 1$).

Метод определения порядка по периоду полураспада основан на определении времени половинного превращения в опытах с различными начальными концентрациями (c_0) реагирующих веществ. Период полураспада ($\tau_{1/2}$) для реакций различного порядка по-разному зависит от начальной концентрации реагентов:

$$\tau_{1/2} = c_0 / 2k \quad (n = 0), \quad \tau_{1/2} = \ln 2 / k \quad (n = 1).$$

При равенстве начальных концентраций реагентов для $n > 1$:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{(n-1)k} \frac{2^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}}.$$

Метод Оствальда–Нойеса – метод определения порядка реакции по тангенсу угла наклона ($n - 1 = -\operatorname{tg}\alpha$) прямолинейной зависимости, построенной в координатах $\tau_\alpha = f(\ln c_0)$, или по уравнению $n = \ln(\tau'_\alpha / \tau''_\alpha) / \ln(c''_0 / c'_0) + 1$, где τ_α – время протекания реакции в различных опытах до одной и той же степени превращения (α); c_0 – начальные концентрации реагирующих веществ в соответствующих опытах.

Метод подстановки основан на расчете константы скорости по следующим уравнениям:

$$k = \frac{c_0 - c_\tau}{\tau} \quad (n = 0), \quad k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{c_0}{c_\tau} \quad (n = 1).$$

При равенстве начальных концентраций реагентов для $n > 1$:

$$k = \frac{1}{(n-1)\tau} \left[\frac{1}{c_\tau^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right].$$

Порядок реакции соответствует тому уравнению, для которого отклонения рассчитанных значений констант от средней величины минимальны и лежат в пределах возможных погрешностей эксперимента.

Метод понижения порядка реакции (метод избытков, метод изолирования Оствальда) основан на проведении кинетических опытов, в которых реагент, по отношению к которому определяется частный порядок реакции, берется в значительно меньшей концентрации, чем другие реагенты. В этом случае порядок реакции по реагентам, взятым в избытке, можно считать равным нулю, тогда порядок реакции будет равен частному порядку по реагенту, взятому в недостатке.

Кинетические уравнения реакций различных порядков, их линейная форма и



методы определения констант скоростей приведены в табл. 2, а коэффициенты для пересчета констант скоростей в табл. 1.

Таблица 1

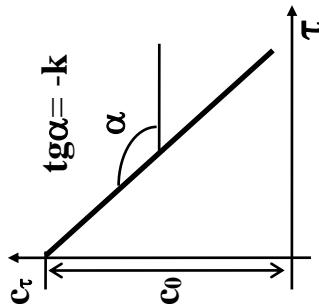
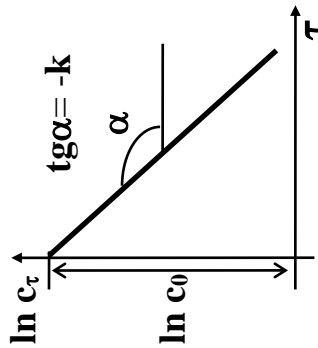
Коэффициенты для пересчета констант скорости

k	1	2	3	4	5
$\frac{1}{\text{см}^3 / \text{моль} \cdot \text{с}}$	1	10^3	$0,166 \cdot 10^{23}$	$16,04 \cdot 10^6 / \text{T}$	$12,19 \cdot 10^3 / \text{T}$
$\frac{2}{\text{л} / \text{моль} \cdot \text{с}}$	10^3	1	$0,166 \cdot 10^{20}$	$16,04 \cdot 10^6 / \text{T}$	$12,19 / \text{T}$
$\frac{3}{\text{см}^3 / \text{молек} \cdot \text{с}}$	$6,02 \cdot 10^{23}$	$6,02 \cdot 10^{20}$	1	$96,58 \cdot 10^{17} / \text{T}$	$73,34 \cdot 10^{20} / \text{T}$
$\frac{4}{\text{л} / \text{торр} \cdot \text{с}}$	$62,36 \cdot 10^3$	62,36T	$10,36 \cdot 10^{20} \text{ T}$	1	760
$\frac{5}{\text{л} / \text{атм} \cdot \text{с}}$	$82,06 \cdot \text{T}$	$82,06 \cdot 10^3 \text{T}$	$13,63 \cdot 10^{23} \text{ T}$	$1,316 \cdot 10^3$	1

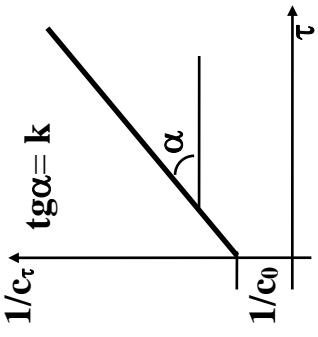
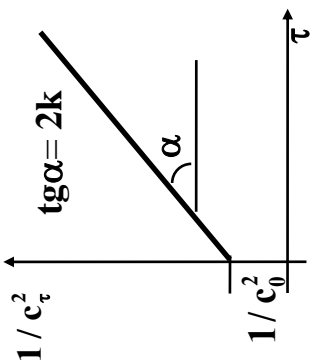
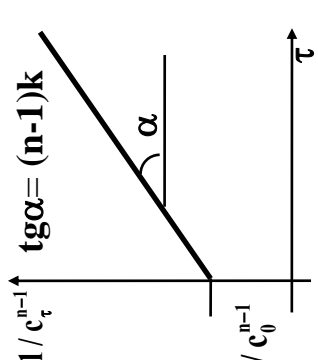


Таблица 2

Кинетические уравнения реакций различных порядков, их линейная форма и методы определения констант скоростей реакций.

Порядок реакции	Вид кинетического уравнения	Результат интегрирования кинетического уравнения	Линейная форма кинетического уравнения	Выражение для расчета времени полураспада	Размерность констант скорости реакции
1	2	3	4	5	6
0	$-\frac{dc}{d\tau} = kc^0 = k$	$k = \frac{c_0 - c_\tau}{\tau}$ $c_\tau = c_0 - k\tau$		$\tau_{1/2} = \frac{c_0}{k}$	$\left[\frac{\text{моль}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}} \right]$
1	$-\frac{dc}{d\tau} = kc = k(c_0 - x)$	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c_\tau}$ $c_\tau = c_0 e^{-k\tau}$		$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	$[\text{с}^{-1}]$



1	2	3	4	5	6
2	$-\frac{dc}{d\tau} = kc^2 =$ $= k(c_0 - x)^2$ $c_1 = c_2$	$k = \frac{1}{\tau} \left[\frac{1}{c_\tau} - \frac{1}{c_0} \right]$ $c_\tau = \frac{c_0}{1 + c_0 k \tau}$		$\tau_{1/2} = \frac{1}{kc_0}$	$\left[\frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$
3	$-\frac{dc}{d\tau} = kc^3 =$ $= k(c_0 - x)^3$ $c_1 = c_2 = c_3$	$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{c_\tau^2} - \frac{1}{c_0^2} \right]$ $c_\tau = \left[\frac{c_0^2}{1 + 2c_0^2 k \tau} \right]^{1/2}$		$\tau_{1/2} = \frac{1}{2kc_0^2}$	$\left[\frac{(\text{м}^3)^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \right]$
Целочисленный и дробный порядок (n ≠ 1)	$-\frac{dc}{d\tau} = kc^n =$ $= k(c_0 - x)^n$ $c_i = \text{const}$	$k = \frac{1}{(n-1)\tau} \left[\frac{1}{c_\tau^{n-1}} - \frac{1}{c_0^{n-1}} \right]$ $c_\tau = \left[\frac{c_0^{n-1}}{1 + (n-1)c_0^{n-1} k \tau} \right]^{1/(n-1)}$		$\tau_{1/2} = \frac{1}{(n-1)k} \times \frac{2^{n-1} - 1}{c_0^{n-1}}$	$\left[\frac{(\text{м}^3)^{n-1}}{\text{моль}^{n-1} \cdot \text{с}} \right]$



Механизм химической реакции – совокупность и сопряжение *элементарных* стадий, обеспечивающих одновременное протекание данного химического превращения по различным направлениям.

Механизмы гетерогенно-каталитических реакций – при адсорбции обоих реагирующих компонентов на поверхности катализатора и их химическом взаимодействии с превращением в продукты реакции в адсорбционном слое говорят о реализации адсорбционного механизма или протекании гетерогенно-каталитической реакции по *схеме Лэнгмюра-Хиншельвуда*.

При условии, что на поверхности катализатора адсорбируется только одна из реагирующих молекул, которая вступает во взаимодействие в результате случайного соударения с другой, налетающей на нее из объема фазы, говорят о реализации ударного механизма *Ридила - Или*.

Молекулярность – количество молекул, принимающих одновременное участие в одном *элементарном акте* химического взаимодействия. Молекулярность – характеристика индивидуальной, *элементарной стадии* предполагаемого механизма реакции.

Обратимые реакции – кинетически обратимой (двусторонней) реакция считается в том случае, если после достижения равновесного состояния реагенты и продукты присутствуют в реакционной смеси в измеримых количествах, которые соответствуют значениям, определяемым величиной термодинамической константы равновесия.

Параллельные реакции – реакции, в которых превращение исходного соединения происходит одновременно по нескольким направлениям.

Период полураспада ($\tau_{1/2}$) – время, за которое начальная концентрация исходного вещества уменьшается в два раза.

Порядок реакции общий (n) – сумма *частных порядков реакции* по каждому компоненту. Определяется как сумма показателей степеней, в которых значения концентраций или давлений реагентов входят в *кинетическое уравнение* реакции.

Порядок реакции частный (n_i) – равен показателю степени, в которой значение концентрации или давления i -го реагента входит в *кинетическое уравнение* реакции. Частный и *общий порядки* реакции определяются экспериментально (см. *методы определения порядка реакции*).

Последовательные реакции – реакции, в которых продукт образуется через стадию (или стадии) возникновения одного или нескольких промежуточных веществ. Каждая из промежуточных стадий может быть обратимой или необратимой, моно- или бимолекулярной.

Предэкспоненциальный множитель – множитель k_0 в *уравнении Аррениуса*, также как и *энергия активации*, определяющий *скорость химической реакции*. Предэкспоненциальный множитель k_0 может быть определен по прямолинейной зависимости $\ln k_T = f(1/T)$ как отрезок, отсекаемый на оси ординат при



значении $1/T = 0$, или по уравнению Аррениуса, если известны энергия активации и константа скорости при данной температуре (k_T). Физический смысл предэкспоненциального множителя раскрывается теориями активированного комплекса и активных столкновений.

Принцип независимости протекания реакций – каждая из элементарных стадий сложной реакции, протекает по тем же законам, с той же скоростью, как и в отсутствие других реакций при тех же концентрациях и температуре. Скорость изменения концентрации вещества, участвующего в нескольких элементарных стадиях сложной реакции, будет равна сумме определяемых по закону действующих масс скоростей каждой стадии с учетом стехиометрических коэффициентов этого вещества – $\frac{dc_i}{dt} = \sum_i^s \nu_{is} r_s$, где s – номер стадии; i – номер вещества, участвующего в s -стадии.

Принцип соответствия – каждая отдельная стадия реакции описывается своим кинетическим уравнением в соответствии с законом действующих масс (гомогенные процессы) или законом действующих поверхностей (гетерогенные процессы).

Промежуточный продукт – продукт, который одновременно образуется и превращается в ходе реакции. Характерно для последовательных схем превращений типа: $A \rightarrow B \rightarrow C$, где B – промежуточный продукт (*промежуточное соединение*).

Промежуточный продукт Вант-Гоффа – промежуточный продукт, для которого скорость образования значительно ниже, чем скорость превращения, поэтому лимитирующей стадией является стадия образования промежуточного соединения. Характерно для каталитических реакций кислотно-основного типа.

Промежуточный продукт Аррениуса – промежуточный продукт, для которого скорость образования значительно выше, чем скорость превращения, поэтому лимитирующей стадией является стадия образования продукта реакции. Характерно для реакций металлокомплексного катализа.

Селективность – это свойство катализатора ускорять химическое превращение лишь в одном из нескольких возможных направлений процесса.

Селективность дифференциальная (истинная) – отношение скорости реакции накопления целевого продукта к сумме скоростей химического превращения реагентов по всем возможным направлениям при фиксированном составе реакционной смеси.

Селективность интегральная – отношение количества образовавшегося продукта реакции к суммарному количеству продуктов реакции, характеризующих все возможные направления превращений с учетом стехиометрии.

Скорость химической реакции (r) – число однотипных элементарных актов химического превращения, совершающихся в единицу времени в единице объема или на единице поверхности реакционного пространства. Скорость



реакции обычно выражают через количество вещества, реагирующего или образующегося за счет реакции в единицу времени в единице объема или на единице поверхности реакционного пространства.

Для истинной или мгновенной скорости реакции при данной концентрации справедливы соотношения:

$$r = \pm \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \pm \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{d\tau} \text{ для гомогенных реакций,}$$

$$r = \pm \frac{1}{v_i} \frac{1}{S} \frac{dn_i}{d\tau} \text{ для гетерогенных реакций,}$$

где n_i – количество вещества; c_i – молярная концентрация вещества; v_i – стехиометрический коэффициент в уравнении химической реакции.

В этом случае скорость определяется по тангенсу угла наклона касательной, проведенной к *кинетической кривой* в точке, отвечающей определенной концентрации данного реагента.

Средняя скорость реакции рассчитывается по уравнениям:

$$r = \pm \frac{1}{v_i} \frac{1}{V} \frac{\Delta n_i}{\Delta \tau} = \pm \frac{1}{v_i} \frac{\Delta c_i}{\Delta \tau} \text{ для гомогенных реакций;}$$

$$r = \pm \frac{1}{v_i} \frac{1}{S} \frac{\Delta n_i}{\Delta \tau} \text{ для гетерогенных реакций,}$$

где $\Delta n_i = (n_2 - n_1)$ – изменение количества вещества; $\Delta c_i = (c_2 - c_1)$ – изменение концентрации вещества за период времени $\Delta \tau = (\tau_2 - \tau_1)$.

Знак " \pm " учитывает характер изменения концентрации веществ в ходе процесса. Если скорость рассчитывается по концентрации продукта реакции, то перед значением скорости ставится знак " + ", а если по концентрации исходных веществ, то – знак " – ". Скорость химической реакции зависит от концентрации реагентов и времени реакции, от природы реагирующих веществ, наличия *катализатора*, природы и состава среды, температуры и т.п.

Сложная химическая реакция – реакция, включающая несколько *элементарных стадий* химического превращения.

Стадии гетерогенно-каталитического процесса – гетерогенный катализ сложный многостадийный процесс, включающий следующие стадии:

- 1) диффузия реагентов к внешней поверхности катализатора;
- 2) диффузия реагентов к внутренней поверхности катализатора;
- 3) активированная адсорбция исходных реагентов на поверхности катализатора;
- 4) химический акт на поверхности, протекающий через стадии образования промежуточного комплекса и его разрушения с образованием продуктов реакции;
- 5) десорбция продуктов реакции;



б) диффузия продуктов реакции от внутренней к внешней поверхности катализатора;

7) диффузия продуктов реакции от внешней поверхности катализатора в объем фазы.

Стерический фактор – стерический фактор P равен отношению экспериментально найденного значения предэкспоненциального множителя к теоретически ожидаемому по теории активных соударений:

$$P = \frac{A_{\text{опыт}}}{A_{\text{ТАС}}}.$$

Величина $A_{\text{ТАС}}$ – определяется природой реакции и пропорциональна энтропийному фактору:

$$\exp\left[\frac{\Delta S_p^0}{R}\right].$$

Теория активированного комплекса – теория *элементарного акта* химической реакции, согласно которой всякое химическое взаимодействие протекает через *активированный комплекс*. Теория активированного комплекса устанавливает связь *константы скорости* химической реакции (k_T) с *термодинамическими функциями* реагентов и активированного комплекса:

$$k_T = \chi \frac{kT}{h} \exp[1] \exp\left[\frac{\Delta S_p^*}{R}\right] \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \left[\frac{P^0}{RT}\right]^{\Delta v},$$

где χ – трансмиссионный коэффициент, учитывающий возможность распада переходного *состояния* на молекулы исходных реагентов; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; R – универсальная газовая постоянная; P^0 – *стандартное давление*; Δv – изменение числа молей при протекании химической реакции; ΔS_p^* – *энтропия* образования активированного комплекса; E_a – *энергия активации*, которая в данном случае рассматривается как *тепловой эффект* образования активированного комплекса.

Множитель $\exp\left[\frac{\Delta S_p^*}{R}\right]$ – называется энтропийным множителем, отражающим вероятность образования активированного комплекса.

Теория активных столкновений – теория *элементарного акта* химического взаимодействия, согласно которой такой акт осуществляется при столкновении молекул, обладающих кинетической *энергией*, превышающей среднее значение энергии молекул на величину *энергии активации* (E_a). Согласно теории активных столкновений зависимость *константы скорости* химической реакции (k_T) от температуры имеет вид:

$$k_T = P \pi \bar{d}^2 \left[\frac{8kT}{\pi m^*} \right]^{1/2} N_A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] = PA \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right],$$



где \mathbf{P} – стерический множитель, который учитывает ориентацию молекул по отношению друг к другу в пространстве в момент столкновения; \bar{d} – средний диаметр молекулы; k – постоянная Больцмана; m^* – приведенная масса молекулы; N_A – число Авогадро; A – число столкновений (моль) в 1 см^3 за 1 с при концентрациях реагирующих веществ 1 моль/см^3 . Множитель $\exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ определяет долю активных столкновений молекул.

Теории гетерогенного катализа – на современном этапе не существует универсальных закономерностей, объясняющих механизм гетерогенного катализа. Наиболее известными считаются три теории: мультиплетная теория Баландина, теория Кобозева и электронная теория Писаржевского-Волькенштейна-Хауффе (см. [11], с.704–705).

Уравнение Траутса–Льюиса – отражает взаимосвязь константы скорости реакции с числом активных соударений и температурой:

$$k = 10^3 N_A \left(d_{1/2}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \right]^{1/2} \right) \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right].$$

Сомножитель в скобках:

$$\left(d_{1/2}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right) \right]^{1/2} \right)$$

называется *фактором соударений*, который связан с общим числом двойных соударений.

Уравнение изотермы Лэнгмюра – по теории Лэнгмюра при адсорбции вещества на энергетически однородной поверхности катализатора скорость адсорбции прямо пропорциональна давлению газа и доле свободной поверхности $(1 - \theta)$, а скорость десорбции пропорциональна степени заполнения поверхности (θ) . В условиях динамического равновесия:

$$k_a P(1 - \theta) = k_d \theta,$$

где k_a , k_d – константы скорости соответственно адсорбции и десорбции; P – парциальное давление газа.

В конечном итоге будем иметь:

$$\theta = \frac{k_a P}{k_a P + k_d} = \frac{(k_a / k_d) P}{(k_a / k_d) P + 1} = \frac{bP}{1 + bP} = a / a_m$$

или $a = a_m \frac{bP}{1 + bP}.$

Фактор соударений – см. уравнение Траутса–Льюиса.



Элементарная (простая) химическая реакция (стадия) – совокупность большого числа однотипных одностадийных химических *элементарных актов*, протекающих путем превращения молекул исходных веществ в молекулы продуктов реакции без образования промежуточных соединений. Элементарная стадия протекает с преодолением только одного энергетического барьера.

Энергия активации химической реакции (E_a) – энергия, избыточная над средней энергией молекул в условиях реакции, необходимая для того, чтобы произошло химическое взаимодействие. Для *элементарных реакций* энергия активации не зависит от температуры. Расчет энергии активации проводится на основе линейной формы уравнения Аррениуса. Энергия активации определяется по тангенсу угла наклона зависимости $\ln k_T = f(1/T)$, где ($E_a = -R \operatorname{tg} \alpha$). Аналитически энергию активации можно рассчитать, если известны численные значения *констант скоростей реакции* (k_T) при двух температурах:

$$E_a = \frac{R \ln(k_{T_2}/k_{T_1})}{1/T_1 - 1/T_2}.$$

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

Ангармоничность – произведение *фактора ангармоничности* на *волновое число собственных колебаний* молекулы – ($\omega_e x_e$).

Антистоксовы линии – линии в *спектре комбинационного рассеяния*, которые смещены относительно *рэлеевской* линии в микроволновую область, т.е. *волновое число* антистоксовых линий (ω_{asi} , $\tilde{\nu}_{asi}$) больше волнового числа *рэлеевской* линии (ω_0 , $\tilde{\nu}_0$). *Волновое число собственных колебаний* атомов в молекуле (ω_{ei}) можно рассчитать по соотношению $\omega_{asi} - \omega_0 = \omega_{ei}$. Антистоксовы линии возникают в результате *сверхупругого рассеяния*.

Борна-Оппенгеймера приближение – основной вклад в полную энергию молекулы вносят три основных вида движения – движение электронов в поле ядер $E_{эл}$, колебание ядер около положения равновесия $E_{кол}$ и вращение молекулы вокруг оси, проходящей через центр масс, $E_{вр}$. Все виды движения в молекуле связаны между собой, но их можно рассматривать как независимые и считать полную энергию молекулы как сумму энергий отдельных видов движения: $E_{вр} + E_{кол} + E_{эл}$. Вклад поступательного движения, согласно приближению Борна-Оппенгеймера, не учитывается.

Волновое число граничное ($\omega_{гр}$) – *волновое число*, отвечающее границе перехода полосатого участка *электронного спектра* некоторых двухатомных молекул в область сплошного поглощения. Граничное волновое число соответствует кванту света, при поглощении которого происходит диссоциация молекулы в возбужденном электронном *состоянии*.

Волновое число кванта света (ω , $\tilde{\nu}$) – спектральная характеристика, показывающая, сколько длин волн уместается в единице длины (м^{-1} , см^{-1}).



Волновое число собственных колебаний молекулы (ω_{ei} , $\tilde{\nu}_{ei}$) – волновое число, характеризующее колебания атомов в молекуле при бесконечно малых смещениях; гипотетическая частота колебаний, отнесенная к минимуму потенциальной кривой, описывающей зависимость потенциальной энергии реальной молекулы от межъядерного расстояния.

Вращательные постоянные молекулы (B , B') – молекулярные константы, определяемые по данным *вращательных спектров* двухатомных молекул и равные соответственно:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}; \quad B' = \frac{h}{8\pi^2 I c},$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света; I – *момент инерции*.

Данные постоянные связаны соотношением. Постоянная B имеет размерность – Дж, а B' – m^{-1} .

Длина волны (λ) – спектральная характеристика кванта света, измеряется в единицах длины – м, см, нм, Å.

Дипольный момент (μ) – величина, характеризующая полярность химической связи. Для системы из двух равных по величине и противоположных по знаку зарядов $+q$ и $-q$, разделенных расстоянием l дипольный момент равен: $\mu = q \cdot l$. Дипольный момент многоатомной молекулы равен векторной сумме дипольных моментов связей или групп атомов. Дипольный момент имеет размерность Кл·м.

Интенсивность спектральных линий – яркость линий в *электромагнитном спектре*, зависящая от вероятности энергетического перехода.

Квантовое число вращательное (j) – число, которое определяет энергию вращательных *состояний* молекулы и принимает целочисленные значения: 0, 1, 2, 3 и т.д. Для вращательных спектров по *правилу отбора* $\Delta j = \pm 1$, т.е. возможны энергетические переходы только между соседними уровнями.

Квантовое число колебательное (v) – число, которое определяет энергию колебательных *состояний* молекулы и принимает целочисленные значения (0, 1, 2, 3 и т.д.) до некоторого максимального значения (v_{\max}).

Квантовое число колебательное максимальное (v_{\max}) – колебательное *квантовое число*, которое отвечает колебательному уровню двухатомной молекулы с максимальной энергией E_{\max} (*энергией диссоциации*) и может быть определено по уравнению:

$$v_{\max} = \frac{1 - x_e}{2x_e}.$$



Значение v_{\max} существенно возрастает при уменьшении *фактора ангармоничности* (x_e), т.е. при приближении колебаний молекулы к колебаниям *гармонического осциллятора*.

Колебания вырожденные – колебания атомов в молекуле, совершаемые в разных плоскостях, но с одинаковой частотой и энергией.

Колебания нормальные (собственные) – простые, линейные колебательные движения на которые можно разложить сложное колебательное движение многоатомных молекул. Каждое нормальное колебание характеризуется *частотой* (ν_{ei}) или *волновым числом* (ω_{ei} , $\tilde{\nu}_{ei}$). Число нормальных колебаний определяется по числу колебательных степеней свободы.

Масса молекулы приведенная – $\mu = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \frac{m_0}{16}$, где a_1, a_2 – атомные

массы элементов, образующих молекулу; $m_0/16 = 1,6604 \cdot 10^{-27}$ кг – атомная единица массы.

Момент инерции молекулы (I) – характеристика молекулы, которая рассчитывается по формуле: $I = \sum \mu_i r_i^2$. В системе СИ момент инерции имеет размерность кг·м². Для двухатомной молекулы $I = \mu r_e^2$, где r_e – межъядерное расстояние; μ – *приведенная масса молекулы*.

Морзе формула – уравнение, аппроксимирующее зависимость потенциальной энергии колебательного движения *ангармонического осциллятора* (U_r) от равновесного межъядерного расстояния (r_e): $U_r = D_e \{1 - \exp[\beta(r - r_e)]\}^2$, где D_e – *энергия диссоциации* молекулы, отсчитанная от минимума потенциальной кривой; β – постоянная для данной молекулы.

Обертоны – вторая, третья и другие полосы в *колебательном спектре поглощения* реальной двухатомной молекулы, возникающие при переходе молекулы с нулевого колебательного уровня ($v = 0$) на уровень с *колебательным квантовым числом* $v = 2, 3$ и т.д. *Интенсивность* их последовательно падает с ростом колебательного квантового числа.

Осцилляторы гармонический и ангармонический – модель двухатомной молекулы, в которой ядра заменены материальными точками с массами, равными атомным, и связаны невесомой пружиной. При этом колебания двух масс сводятся к гармоническому колебанию материальной точки с массой, равной *приведенной массе молекулы*. Роль пружины в молекуле играет химическая связь. При гармонических колебаниях смещение тела от положения равновесия совершается по закону синуса или косинуса. Потенциальная кривая гармонического осциллятора – бесконечная парабола, т.е. ему можно сообщить энергию колебаний $E_{\text{кол}} \rightarrow \infty$.

Реальную двухатомную молекулу можно разорвать на атомы, сообщив ей конечную энергию $E_{\text{кол}} \geq D_0$ (D_0 – *энергия диссоциации*). Колебания реальной



молекулы не являются гармоническими. Приближенной моделью в этом случае будет модель ангармонического осциллятора. Потенциальная кривая ангармонического осциллятора может быть описана *формулой Морзе*.

Планка уравнение (условие частот Бора) – уравнение, связывающее изменение энергии микрочастицы при поглощении или испускании кванта света с длиной волны λ_i , волновым числом ω_i или частотой кванта света ν_i :

$$\Delta E_i = E' - E'' = h\nu_i = hc\omega_i = \frac{hc}{\lambda_i},$$

где h – постоянная Планка ($6,626 \text{ Дж} \cdot \text{с}$); c – скорость света ($3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$).

Поляризуемость (α) – коэффициент в уравнении $\mu_{\text{инд}} = \alpha E$, определяющий величину наведенного (индуцированного) *дипольного момента* $\mu_{\text{инд}}$, который возникает у молекулы или атома во внешнем электрическом поле с напряженностью E . Деформационная поляризуемость характеризует смещение электронного облака и ядер частиц, помещенных в электрическое поле. Ориентационная поляризуемость характеризует стремление полярных молекул ориентировать свой постоянный диполь в направлении силовых линий поля.

Правило отбора – правило, которое определяет возможность перехода молекулы или атома из одного стационарного *состояния* в другое.

Расположение спектральных линий – нахождение линий в *электромагнитном спектре* по шкале частоты, длины волны или волнового числа, зависящее от разности энергий двух *состояний системы* и определяемое *уравнением Планка*.

Рассеяние неупругое – результат взаимодействия вещества с электромагнитным излучением, когда квант света отдает часть энергии молекуле, переводя ее из основного в первое возбужденное *состояние*.

Рассеяние сверхупругое – результат взаимодействия вещества с электромагнитным излучением, когда молекула, находящаяся в первом возбужденном *состоянии*, отдает кванту света избыток энергии и переходит в основное состояние.

Рассеяние упругое – результат взаимодействия вещества с электромагнитным излучением, не сопровождающегося обменом энергии между ними.

Ротатор жесткий – модель вращающейся двухатомной молекулы, в которой ядра заменены материальными точками с массами, равными атомным, и соединены невесомым жестким стержнем. При вращении такой молекулы расстояние между ядрами не изменяется.

Рэлеевская линия – линия в *спектре комбинационного рассеяния*, имеющая волновое число $(\omega_0, \tilde{\nu}_0)$, равное волновому числу монохроматического источника излучения. Рэлеевская линия возникает в результате *упругого рассеяния*.



Спектр ангармонического осциллятора – колебательный спектр поглощения двухатомной молекулы в приближении ангармонического осциллятора, который состоит из полос, образующихся в результате перехода молекул в колебательное возбужденное состояние. Для ангармонического осциллятора не существует правила отбора, и возможен переход двухатомной молекулы на любой колебательный уровень. С ростом колебательного квантового числа (v) интенсивность полос колебательного спектра и расстояние между ними уменьшаются. Волновое число спектральной полосы $\omega_{0 \rightarrow v}$, отвечающее переходу с нулевого на v -й колебательный уровень, подчиняется соотношению $\omega_{0 \rightarrow v} = \omega_e v [1 - x_e (v + 1)]$, где ω_e – волновое число собственных колебаний молекулы; x_e – фактор ангармоничности. В области высоких частот полосы сходятся к границе с волновым числом $\omega_{0 \rightarrow v_{\max}}$, за которой начинается участок сплошного поглощения. Эта полоса отвечает переходу на уровень с максимальным квантовым числом. Определив из спектра волновые числа основного тона ($\omega_{0 \rightarrow 1}$), первого ($\omega_{0 \rightarrow 2}$) и второго ($\omega_{0 \rightarrow 3}$) обертонов, решением системы уравнений можно найти волновое число собственных колебаний молекулы ω_e , ангармоничность $\omega_e x_e$ и рассчитать энергии диссоциации молекулы D_0 и D_e .

Спектр атомный – спектр, возникающий при переходе атома из одного стационарного состояния в другое. При этом меняется только энергия электронов, поэтому, в отличие от электронных спектров молекул, атомные спектры имеют простую линейчатую структуру.

Спектр вращательный – спектр, возникающий при возбуждении вращательного движения вокруг оси молекулы, проходящей через ее центр тяжести. К вращательным спектрам относятся молекулярные спектры поглощения, лежащие в радиочастотной и микроволновой областях (см. спектр электромагнитный). Поглощение квантов света с возбуждением вращательного движения возможно только для молекул, имеющих постоянный дипольный момент.

Вращательный спектр поглощения двухатомных молекул в приближении жесткого ротатора состоит из равноотстоящих друг от друга линий, так как по правилу отбора возможны переходы только на соседние вращательные уровни – $\Delta j = \pm 1$ (j – вращательное квантовое число). Волновое число j -й линии определяется по соотношению:

$$\omega_j = \frac{h}{4\pi^2 I_c} j = 2B'j.$$

Разность волновых чисел соседних линий во вращательном спектре $\Delta\omega_j = 2B'$, где B' – вращательная постоянная. По данным вращательных спектров можно рассчитать момент инерции двухатомных молекул (I) и равновесное межъядерное расстояние (r_e). Интенсивность линий с ростом волнового числа проходит через максимум.

Спектр гармонического осциллятора – гипотетический колебательный спектр поглощения двухатомной молекулы в приближении гармонического ос-



циллятора. Для гармонического осциллятора существует правило отбора, согласно которому энергетические переходы возможны только между соседними колебательными уровнями, поэтому в таком спектре должна быть одна яркая линия с волновым числом, равным волновому числу собственных колебаний осциллятора.

Спектр испускания (эмиссионный) – электромагнитный спектр, возникающий в результате испускания атомами или молекулами квантов света. Чаще наблюдаются атомные спектры испускания, которые имеют простую линейчатую структуру.

Спектр колебательно-вращательный (колебательный) – спектр, возникающий при возбуждении наряду с вращательным движением молекулы также и колебательного движения ядер. Каждая колебательная спектральная полоса имеет тонкую структуру, обусловленную возбуждением вращательного движения при каждом колебательном переходе. К колебательно-вращательным спектрам относятся прежде всего молекулярные спектры поглощения, лежащие в инфракрасной области (ИК-спектры, см. спектр электромагнитный). Поглощение квантов света с возбуждением колебательного движения возможно для молекул, имеющих постоянный дипольный момент.

Спектр комбинационного рассеяния (СКР) – электромагнитный спектр, возникающий в результате рассеяния веществом монохроматического излучения, если атомы в молекуле совершают колебания, вызывающие изменение ее поляризуемости по величине и направлению. СКР представляет совокупность Стоксовых и анти-Стоксовых линий, расположенных по шкале волнового числа симметрично относительно рэлеевской линии. В волновых числах линий в СКР комбинируются волновое число источника монохроматического излучения ($\omega_0, \tilde{\nu}_0$) с волновыми числами нормальных колебаний атомов в молекуле ($\omega_{ei}, \tilde{\nu}_{ei}$). Число Стоксовых и анти-Стоксовых линий должно совпадать и быть равным числу нормальных колебаний в молекуле с учетом степени вырождения.

Спектр поглощения (абсорбционный) – электромагнитный спектр, возникающий в результате поглощения атомами или молекулами квантов света. Чаще наблюдаются молекулярные спектры поглощения, которые проявляются на светлом фоне в виде набора темных полос, распадающихся на совокупность тесно расположенных спектральных линий.

Спектр электромагнитный – совокупность спектральных линий, являющихся результатом взаимодействия квантов света с атомами или молекулами вещества. Спектры возникают при переходе системы из одного стационарного состояния в другое. При этом микрочастицы поглощают или испускают кванты света, энергия которых определяется энергетическим состоянием молекулы или атома и равна разности энергий двух состояний системы: верхнего E' и нижнего E'' . Спектральные линии отличаются друг от друга интенсивностью и



расположением их по шкале электромагнитного спектра. Общая схема электромагнитного излучения приведена ниже:

	1	$3 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$\lambda, \text{ м}$
Радиочастотная область	Микроволновая область	Инфракрасная область	Видимая область	Ультрафиолетовая область	Область рентгеновского излучения	Область γ -излучения	
Вращательный спектр		Колебательно-вращательный спектр		Электронно-колебательно-вращательный спектр			

Спектр электронно-колебательно-вращательный (электронный) – молекулярный спектр, возникающий при переходе электрона с высшей занятой на низшую свободную молекулярную орбиталь. При электронном переходе изменяется также энергия вращательного и колебательного движения молекулы. Электронные спектры имеют и полярные и неполярные молекулы. Переходы электронов возбуждаются квантами высокой энергии, и данные спектры лежат в видимой и ультрафиолетовой областях спектральной шкалы (см. спектр электромагнитный). Вид электронного спектра зависит от взаимного расположения потенциальных кривых основного и возбужденного электронных состояний молекулы. Например, электронный спектр поглощения галогенов имеет полосатую структуру, сливающуюся с участком сплошного поглощения в области коротких длин волн. Полосы в спектре появляются при поглощении квантов света, приводящих к переходу молекулы с данного колебательного уровня основного состояния на такой же или другой колебательный уровень возбужденного состояния. При поглощении кванта света с энергией, достаточной для диссоциации молекулы в возбужденном состоянии, возникает полоса с граничным волновым числом ($\omega_{\text{гр}}$). Область сплошного спектра отвечает поглощению квантов света с энергией, превышающей энергию диссоциации молекулы.

Спектроскопия – экспериментальная основа квантовой химии, метод исследования структуры молекул, энергетических состояний, химической связи, основанный на интерпретации данных молекулярных спектров.

Степень (кратность) вырождения колебаний – число вырожденных нормальных колебаний атомов в молекуле.

Стоксовы линии – линии в спектре комбинационного рассеяния, которые смещены относительно рэлеевской линии в «красную» область спектра, т.е. волновое число Стоксовых линий ($\omega_{\text{si}}, \tilde{\nu}_{\text{si}}$) меньше волнового числа рэлеевской линии ($\omega_0, \tilde{\nu}_0$). В этом случае волновое число собственных колебаний атомов в молекуле можно рассчитать по соотношению $\omega_0 - \omega_{\text{si}} = \omega_{\text{ei}}$. Стоксовы линии возникают в результате неупругого рассеяния.

Тон основной – см. фундаментальная частота.



Условие частот Бора – см. *уравнение Планка*.

Фактор ангармоничности (x_e) – величина, которая характеризует отклонение колебаний молекулы от колебаний *гармонического осциллятора*.

Франка-Кондона принцип – электронный переход совершается так быстро, что за время перехода расстояние между ядрами и скорость их движения не успевают измениться. Поэтому энергия кванта электронного перехода может быть выше *энергии диссоциации*, но диссоциации молекулы может и не быть.

Частота граничная – см. *граничное волновое число*.

Частота кванта света (ν) – спектральная характеристика, измеряется в обратных секундах или в герцах ($1 \text{ с}^{-1} = 1 \text{ Гц}$).

Частота фундаментальная (основной тон) – первая полоса в *колебательном спектре поглощения* двухатомной молекулы. Основной тон возникает при переходе молекулы с нулевого ($\nu = 0$) на первый колебательный уровень ($\nu = 1$). Основной тон имеет частоту, близкую к частоте, предсказываемой теорией колебаний *гармонического осциллятора* (ω_{ei}), и характеризуется самой высокой интенсивностью.

Частота характеристическая – частоты полос в *колебательных спектрах поглощения* или *спектрах комбинационного рассеяния* многоатомных молекул, соответствующие определенным функциональным группам. При совершении характеристических колебаний сильным смещениям подвержена лишь небольшая часть атомных групп.

Число колебательных степеней свободы (f_k) – число *нормальных колебаний* атомов в молекуле. Определяется по формуле $f_k = 3n - 6$ для нелинейных и $f_k = 3n - 5$ для линейных молекул (n – число атомов в молекуле).

Энергия вращательного движения ($E_{вр}$) – энергия, которой обладают молекулы, совершающие только вращательное движение вокруг оси, проходящей через центр масс. Для двухатомных молекул в приближении *жесткого ротатора* на j -м вращательном уровне энергия определяется по формуле:

$$E_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1) = B j(j+1) = B' h c j(j+1),$$

где I – *момент инерции молекулы*; и B' – *вращательные постоянные*.

Очевидно, что с увеличением *вращательного квантового числа* (j) энергия вращательных уровней и разница между ними ($\Delta E_{вр}$) возрастают.

Энергия колебательного движения ($E_{кол}$) – энергия, которая обусловлена, колебательным движением атомов в молекуле. Энергию, которой обладают двухатомные молекулы на ν -м колебательном уровне, при условии, что они совершают только колебательное движение, можно рассчитать по уравнениям:

$$E_{кол} = h c \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \text{для гармонического осциллятора,}$$



$$E_{\text{кол}} = \hbar c \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \hbar c \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - \text{для ангармонического осциллятора},$$

где ω_e – волновое число собственных колебаний молекулы; x_e – фактор ангармоничности.

Основное колебательное состояние молекулы не совпадает с минимумом потенциальной кривой, так как даже на нулевом колебательном уровне ($v = 0$) система имеет определенное значение колебательной энергии E_0 . Энергия уровней возрастает с ростом колебательного квантового числа. Разность энергий соседних уровней ($\Delta E_{\text{кол}}$) для гармонического осциллятора не изменяется, а для ангармонического осциллятора падает за счет возрастающего вклада слагаемого, учитывающего ангармоничность колебаний – $\omega_e x_e$.

Энергия диссоциации (D_0, D_e) – энергия, которую необходимо затратить для разрыва химической связи молекулы с образованием атомов.

D_e – энергия химической связи, энергия диссоциации, отсчитанная от минимума потенциальной кривой и численно равная энергии колебательного движения на уровне с максимальным колебательным квантовым числом (E_{max}). Для двухатомной молекулы:

$$D_e = E_{\text{max}} = \frac{\hbar c \omega_e}{4x_e} = \frac{\hbar c \omega_e^2}{4\omega_e x_e},$$

где ω_e – волновое число собственных колебаний молекулы; x_e – фактор ангармоничности.

D_0 – реальная энергия диссоциации отсчитывается от энергии нулевого колебательного уровня (E_0) до E_{max} . Для двухатомной молекулы величина D_0 может быть рассчитана на основании данных колебательных спектров по уравнениям:

$$D_0 = E_{\text{max}} - E_0 = \frac{\hbar c \omega_e}{4x_e} (1 - x_e)^2 = \frac{\hbar c \omega_e^2}{4\omega_e x_e} (1 - x_e)^2; \quad D_0 = \hbar c \omega_{0 \rightarrow v_{\text{max}}},$$

где $\omega_{0 \rightarrow v_{\text{max}}}$ – волновое число, отвечающее границе между полосатым участком и областью сплошного поглощения в колебательном спектре.

D_0 также может быть определена с помощью электронных спектров по формуле: $D_0 = \hbar c \omega_{\text{гр}} - E_{\text{возб}}$, где $\omega_{\text{гр}}$ – граничное волновое число; $E_{\text{возб}}$ – энергия возбуждения атома, которая известна из атомных спектров.

Энергия химической связи (D_e) – см. энергия диссоциации двухатомной молекулы.



СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Статистическая термодинамика – позволяет непосредственно из свойств молекул, полученных с помощью спектроскопических исследований, найти абсолютные значения термодинамических свойств веществ и термодинамическое равновесие. Статистическая термодинамика дает возможность найти статистическое толкование таких термодинамических величин, как температура, энтропия и пр.

Макросостояние – состояние, например, 1 моль идеального газа при заданных условиях (объем и температура). С микроскопической точки зрения этим условиям может удовлетворять огромное число *микросостояний*, поэтому для решения задачи необходимо применять теорию вероятностей, т.е. метод должен быть статистическим.

Микросостояние системы – изображается точкой в 2l-мерном Евклидовом пространстве. Данная точка называется *фазовой точкой*.

Фазовое пространство – пространство, в котором находится *фазовая точка* (см. *микросостояние системы*).

Фазовая траектория – линия, которую фазовая точка будет описывать в фазовом пространстве с течением времени из-за изменения состояния системы.

Степень вырождения – число состояний с одинаковой энергией, но разными волновыми функциями.

Квантовые статистики – статистика **Ферми–Дирака** – антисимметричная статистика; статистика **Бозе–Эйнштейна** – симметричная статистика; полная квантовая статистика – **квантовая статистика Больцмана**.

Термодинамические функции идеального газа – получены с использованием квантовой статистики (табл. 3,4):

Таблица 3

Приведенные значения энергии Гиббса

Газ, состоящий из молекул	$\Phi^{\circ}_{\text{пост}}(T),$ Дж/(моль·К)	$\Phi^{\circ}_{\text{вр}}(T),$ Дж/(моль·К)	$\Phi^{\circ}_{\text{кол}}(T),$ Дж/(моль·К)	$\Phi^{\circ}_{\text{эл}}(T),$ Дж/(моль·К)
Одноатомных	$47,865 \lg T + 28,719M - 30,476$	–	–	$19,146 \lg \rho_0^*$
Двухатомных или линейных многоатомных	$47,865 \lg T + 28,719M - 30,476$	$19,146 \lg T + 19,146 \lg(I \cdot 10^{39}) - 19,146 \lg \sigma - 11,581$	$\sum_{i=1}^{3n-5} \Phi_i(\nu_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$
Многоатомных нелинейных	$47,865 \lg T + 28,719M - 30,476$	$28,721 \lg T + 9,571 \lg(I_A I_B I_C \cdot 10^{117}) - 19,146 \lg \sigma - 12,615$	$\sum_{i=1}^{3n-6} \Phi_i(\nu_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$



Абсолютные значения энтропии

Газ, состоящий из молекул	$S^{\circ}_{\text{пост}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{\text{вр}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{\text{кол}}(T)$, Дж/(моль·К)	$S^{\circ}_{\text{эл}}(T)$, Дж/(моль·К)
Одноатомных	$47,865 \lg T + 28,719M - 9,686$	—	—	$19,146 \lg \rho_0^*$
Двухатомных или линейных многоатомных	$47,865 \lg T + 28,719M - 9,686$	$19,146 \lg T + 19,146 \lg(I \cdot 10^{39}) - 19,146 \lg \sigma - 3,268$	$\sum_{i=1}^{3n-5} S_i(\nu_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$
Многоатомных нелинейных	$47,865 \lg T + 28,719M - 9,686$	$28,719 \lg T + 9,573 \lg(I_A I_B I_C \cdot 10^{117}) - 19,146 \lg \sigma - 0,143$	$\sum_{i=1}^{3n-6} S_i(\nu_i/T)$	$19,146 \lg \rho_0^*$

* — Рабочие формулы для приведенных термодинамических функций относятся к идеальному газу и стандартным условиям ($f = P^{\circ} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1 \text{ атм}$) в предположении жесткого вращения и гармонических колебаний.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Даниэльс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Алберти. — М. : Высш. шк., 1967. — 779 с.
2. Даниэльс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Алберти. — М. : Мир, 1978. — 645 с.
3. Киреев, В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев. — М. : Химия, 1973. — 776 с.
4. Курс физической химии/ под ред. Я.И. Герасимова. М. : Госхимиздат, 1964-1966. Т.1, 2. — 1280 с.
5. Эткинс, П. Физическая химия / П. Эткинс. — М. : Мир, 1980. Т.1. — 582 с., Т.2. — 584 с.
6. Эткинс, П. Физическая химия // П. Эткинс, Дж. де Паули. — М. : Мир, 2007. Т.1. — 494 с., Т.2. — 584 с.
7. Краснов, К.С. Физическая химия: в 2 кн. / К.С. Краснов. — М. : Высш. шк., 1995. — 831 с.
8. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / В. Н. Еремин [и др.]. — М. : Экзамен, 2005. — 480 с.
9. Вишняков, А.В. Физическая химия / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. — М. : Химия, 2012. — 840с.
10. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х.Карапетьянц. — М. : Либроком, 2012. — 583с.
11. Пригожин, И. Химическая термодинамика. Chemical Thermodynamics / пер. с англ. В. А. Михайлова. — 2-е изд. — М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2013. — 533 с.
12. Уманский, С. Я. Теория элементарных химических реакций: [монография] / С. Я. Уманский. — Долгопрудный: Интеллект, 2009. — 408 с.



13. Буданов, В. В. Химическая термодинамика: учеб. пособие для вузов по направлению "Хим. технология и биотехнология" и хим.-технол. направлениям подготовки дипломированных специалистов / В. В. Буданов; под ред. О. И. Койфмана. – Изд. 2-е, испр. – СПб. ; М. ; Краснодар : Лань, 2016. – 318 с.
14. Буданов, В. В. Химическая кинетика: учеб. пособие для вузов по направлениям подготовки "Хим. технология", "Биотехнология", "Энерго- и ресурсосберегающие процессы в хим. технологии, нефтехимии и биотехнологии" / В. В. Буданов. – СПб: Лань, 2014. – 284 с.
15. Лефедова, О. В. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов: [монография] / О. В. Лефедова; под ред. О. И. Койфмана; Иван. гос. хим. технол. ун-т. – М. : [КРАСАНД], 2016. – 525 с.
16. Буданов, В. В. Химическая кинетика: учеб. пособие / В.В. Буданов; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново : ИГХТУ, 2011. – 177 с.
17. http://edu.isuct.ru/pluginfile.php/25068/mod_data/content/2336/kfh24112011.pdf
18. Лефедова, О.В. Химическая термодинамика: учебно-методическое пособие для аспирантов / О.В. Лефедова, Ю.Е. Романенко; ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 82 с.
<http://edu.isuct.ru/mod/data/view.php?d=117&rid=773>
19. Молекулярная спектроскопия: учеб.-метод. пособие для аспирантов / О.В. Лефедова, С.А. Шлыков; Иван. гос. хим.-технол. ун-т – Иваново, 2016. – 95 с. <http://edu.isuct.ru/mod/data/view.php?d=117&rid=772>
20. Химическая кинетика и катализ: учеб. пособие / О.В. Лефедова, Н.Ю. Шаронов, Ю.Е. Романенко; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 167 с. <http://edu.isuct.ru/mod/data/view.php?d=117&rid=774>
21. Лефедова, О.В. Статистическая термодинамика: Учебно-методическое пособие для аспирантов / О.В. Лефедова; ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 72 с.
<http://edu.isuct.ru/mod/data/view.php?d=117&rid=740>



КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

Курс «Коллоидная химия» является завершающим среди естественно-научных дисциплин фундаментальной подготовки бакалавров, которые являются определяющими для химика. Она неразрывно связана с физической, органической и неорганической химией, физикой и биологией.

Коллоидная химия – наука о дисперсных системах, состоящих как минимум из двух фаз, **и поверхностных явлениях**, которые возникают на границе их раздела. При этом одна фаза, которую называют дисперсной, раздроблена до частиц, капель или пузырьков, имеющих размер от 1 до 1000 нм, и распределена в другой сплошной фазе – дисперсионной среде.

Свойства коллоидных систем и коллоидно-химические процессы использовались с древних времён при получении красок, сплавов, керамических изделий, крашении тканей, выделывании кож, в строительстве. Исследования, результаты которых позже составили основу коллоидной химии, появились в середине XVIII века. К ним относятся работы М. В. Ломоносова по кристаллизации и получению цветных стёкол, К. Шееле и Ф. Фонтана, которые независимо друг от друга обнаружили явление адсорбции газов углем, Т. Е. Ловица, наблюдавшего адсорбцию из растворов, Ф. Ф. Рейсса, который открыл явления электрофореза и электроосмоса, П. Лапласа, установившего количественные отношения для капиллярного давления, Ф. Сельми, К. Нэгели и М. Фарадея, изучавших свойства коллоидных растворов. Термины «мицелла» и «золь», введенные К. Нэгели, стали общепринятыми. Однако основоположником этой науки принято считать Т. Грэма, который в 1861 году впервые применил понятие «коллоид» (от древнегреческого *κόλλα* – клей) и провел первые систематические исследования дисперсных систем.

Впоследствии на основе механической теории капиллярности Т. Юнга и П. Лапласа, термодинамики поверхностных явлений Дж. У. Гиббса, представлений о строении двойного электрического слоя Г. Гельмгольца, теории рассеяния света Дж. Рэлея, исследований Ж. Перреном, Т. Сведбергом и Р. Зигмонди броуновского движения коллоидных частиц, молекулярно-кинетических представлений А. Эйнштейна и М. Смолуховского, кинетической теории адсорбции в мономолекулярных слоях И. Ленгмюра, физико-химической механики П. А. Ребиндера, физической теории устойчивости коллоидных систем Б. В. Дерягина, Л. Д. Ландау, Э. Фервея и Я. Овербека и открытий в других областях физики и химии в конце XIX – начале XX веков коллоидная химия сформировалась как самостоятельная наука.

Коллоидное состояние – наиболее распространенное в природе, технике, химической и нанотехнологиях состояние тел и материалов. Реакционные системы могут находиться в аппаратах именно в таком состоянии в виде суспензий, паст, гелей, эмульсий, порошков, золь, что необходимо учитывать при определении оптимальных режимов химических операций, перемешивания, фильтрования, транспортировки и других технологических процессах.



ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Агрегативная устойчивость – способность *дисперсных фаз в дисперсных системах* сохранять определенную степень *дисперсности*, т.е. противостоять укрупнению или агрегации частиц дисперсной фазы (*коагуляции*).

Адгезия (прилипание) – межфазное взаимодействие, т.е. взаимодействие между контактирующими поверхностями конденсированных тел различной природы.

Аэрозоли – *ультрамикрогетерогенные системы*, состоящие из газообразной *дисперсионной среды* и взвешенных твердых или жидких частиц. По дисперсности частиц *дисперсной фазы суспензии* делятся: на **туманы** – диаметр частиц жидкой фазы от 10 мкм до 0,1 мкм, **пыли** – диаметр твердых частиц более 10 мкм, **дымы** – диаметр твердых частиц менее 10 мкм.

Броуновское движение – непрерывное движение частиц *дисперсной фазы* вследствие теплового движения молекул в *дисперсионной среде*. Интенсивность броуновского движения в *дисперсных системах* по сравнению с истинными растворами выражена менее ярко. Средние скорости движения частиц (\bar{u}) с радиусом (r) увеличивается с ростом температуры и с уменьшением *вязкости* среды (η) согласно уравнению:

$$\bar{u} = \frac{RT}{3\pi\eta r N_a}.$$

Газообразные поверхностные пленки – возникающие при низком *поверхностном давлении* *поверхностные пленки*, в которых молекулы диспергированного вещества находятся на значительных расстояниях и слабо взаимодействуют между собой.

Гетерогенность (многофазность) – основной признак, указывающий на наличие в *дисперсной системе* *межфазной поверхности* (*поверхностного слоя*), разделяющей *гомогенные фазы гетерогенной системы*.

Гидрозоли – *ультрамикрогетерогенные системы* (*коллоидные растворы*) с твердой *дисперсной фазой*, в которой *дисперсионной средой* является вода.

Гипсометрическая высота ($\Delta h_{1/2}$) – характеристика *кинетической устойчивости дисперсных систем*. Величина, численно равная высоте, на которой число частиц *дисперсной фазы* уменьшается в два раза.

$$\Delta h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{Vg N_a (\rho_{df} - \rho_{ds})},$$

где V – объем частиц; ρ_{df} и ρ_{ds} – плотность частиц *дисперсной фазы* и *дисперсионной среды*.

Грубодисперсные системы – *коллоидные системы*, размеры частиц *дисперсных фаз* в которых превышают 10^{-5} м.



Двухмерное давление – см. поверхностное давление.

Диспергирование – измельчение тел до частиц необходимой степени *дисперсности* ($10^{-4} \div 10^{-5}$ см). Различают **механическое** диспергирование – измельчение крупных частиц действием внешних сил, то есть образование новой поверхности основано на механическом способе подвода дополнительной энергии. При **химическом** диспергировании (см. *пептизация*) подвод дополнительной энергии на образование новой поверхности осуществляется за счет свободной энергии физико-химических процессов, что позволяет получать системы с высокой степенью дисперсности, в частности, *ультрамикрогетерогенные системы*.

Дисперсионная среда – непрерывная, сплошная *фаза дисперсной системы*.

Дисперсная фаза – раздробленная *фаза дисперсной системы*, распределенная в *дисперсионной среде*.

Дисперсность – признак, который учитывает геометрические размеры частиц *дисперсных фаз*, и связан с величиной *межфазной поверхности*. За меру дисперсности принята величина, численно равная обратной величине наименьшего линейного размера частиц дисперсной фазы. В общем случае с ростом дисперсности увеличивается внешняя поверхность частиц дисперсных фаз.

Дисперсные системы – *гетерогенные коллоидные системы*, состоящие как минимум из двух фаз: *дисперсионной среды* и *дисперсной фазы*.

Диффузия – самопроизвольное выравнивание концентрации частиц *дисперсной фазы* по объему *дисперсной системы*, приводящее к установлению одинакового *химического потенциала* каждого компонента во всех элементах объема. Скорость диффузии частиц дисперсных фаз *коллоидных систем* имеет более низкие значения, чем для истинных растворов.

Зародышеобразование – начальная стадия самопроизвольного образования кластеров малого размера, рост которых приводит к формированию *гетерогенных фаз* в гомогенных системах.

Золи – см. *ультрамикрогетерогенные системы*.

Капиллярное давление – избыточное давление, которое возникает в результате деформации поверхности в сопряженных *фазах* и вызывает проявление *капиллярности* в виде образования капель, сферических менисков, тонких пленок, в частности, *пены*, поднятия жидкости в капиллярах и прочее. Для расчета избыточного капиллярного давления ΔP в фазах используют *уравнение Лапласа*.

Капиллярность – способность жидкости самопроизвольно изменять равновесную форму *границы раздела фаз*.



Капиллярные системы – *гетерогенные системы*, состоящие из твердой дисперсионной среды и газообразной (силикагель, гетерогенные катализаторы) или жидкой (почва) дисперсной фазы.

Кельвина эффект – см. изотермическая перегонка.

Кинетическая (седиментационная) устойчивость – способность дисперсных фаз дисперсных систем противостоять осаждающему действию сил тяжести или центробежных сил, обусловлена молекулярно-кинетическими свойствами, в частности, седиментационно-диффузионным равновесием.

Коагуляция – это процесс разрушения дисперсной системы под действием внешних факторов, сопровождающийся самопроизвольным переходом дисперсной фазы в осадок или гель. Укрупнение частиц дисперсных фаз при коагуляции происходит в результате межчастичных взаимодействий, агрегации, сцепления и т.д. В концентрированных дисперсных системах коагуляция может сопровождаться образованием объемной структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда. В общем случае коагуляция приводит к потере агрегативной устойчивости дисперсной системы. Согласно теории ДЛФО коагуляция дисперсной системы протекает при сближении частиц дисперсных фаз на расстояние, соответствующее удвоенной эффективной толщине ДЭС.

Коалесценция – самопроизвольное слияние капель жидкой или газообразной дисперсной фазы в коллоидных системах.

Когезия – межмолекулярные взаимодействия частиц внутри одной фазы гетерогенной системы.

Коллоидно-мицеллярные растворы – термодинамически устойчивые лиофильные дисперсные жидкообразные системы, дисперсная фаза в которых существует в виде мицелл коллоидных ПАВ. При разбавлении коллоидно-мицеллярного раствора мицеллы распадаются, и система самопроизвольно превращается в истинный раствор ПАВ.

Коллоидные растворы – коллоидные системы, которые состоят из твердой дисперсной фазы, распределенной в жидкой (лиозоли) или в твердой (твердый раствор) дисперсионной среде.

Коллоидные системы – см. дисперсные системы.

Конденсированные (твердые) пленки – поверхностные пленки, возникающие при высоком поверхностном давлении, когда полярные группы молекул вещества сближаются на минимально возможные расстояния, что вызывает образование структуры, аналогичной двумерным твердым телам. Толщину конденсированных пленок определяет длина молекул диспергированного вещества, а плотность ее упаковки – площадь, занимаемая полярной группой, и тип межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое. При сжатии такие пленки проявляют упругие свойства и относительно высокую твердость.



Конденсация физическая – метод получения *золей*, основанный на возникновении новых *фаз* из уже существующих. При физической конденсации энергия отдельной фазы, самопроизвольно переходит в энергию поверхности, образующейся в процессе конденсации *дисперсной фазы*.

Конденсация химическая – метод получения *золей*, основанный на образовании раздробленной *дисперсной фазы* из гомогенных систем, например, в результате протекания реакций обмена, гидролиза, окисления-восстановления, т.е. любых химических реакций, где один из продуктов представляет собой труднорастворимое соединение.

Константа Гамакера (А) – константа, которая входит в уравнение для расчета энергии притяжения частиц *дисперсной системы*, учитывающая природу взаимодействующих частиц, может быть вычислена на основании квантово-химических методов и имеет численные значения порядка 10^{-19} Дж. Для частиц в вакууме

$$A = \pi^2 N^2 C,$$

где **N** – концентрация атомов или молекул в единице объема частицы; **C** – константа, зависящая от природы взаимодействующих частиц; **h** – расстояние между частицами.

Для дисперсных систем константу Гамакера A^* рассчитывают по индивидуальным константам дисперсной фазы A_f , дисперсионной среды A_s и по константе взаимодействия фазы и среды в дисперсной системе A_{fs} из соотношения:

$$A^* = A_f + A_s - 2A_{fs}.$$

Краевой угол (угол смачивания) – образованный касательной к *межфазной поверхности* угол, который ограничивает жидкость, смачивающую твердую поверхность, и имеет вершину на линии раздела трех фаз (газ–жидкость–твердое тело).

Кривизна межфазной поверхности – параметр *капиллярности*, определяемый производной площади *межфазной поверхности* по объему системы. Если центр кривизны лежит в газовой фазе, то кривизна отрицательна и величина $ds/dV < 0$. В обратном случае $ds/dV > 0$ и кривизна положительна. Если в ходе деформации поверхность жидкости принимает форму правильной сферы радиуса **r**, то кривизну границы раздела фаз можно рассчитать из выражения:

$$\frac{ds}{dV} = \frac{d(4\pi r^2)}{d(4/3\pi r^3)} = \frac{2}{r}.$$

При неправильной форме границы раздела фаз общую кривизну находят по радиусам кривизны **r**₁ и **r**₂ во взаимно–перпендикулярных плоскостях:

$$\frac{ds}{dV} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}.$$

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – концентрация *ПАВ*, при которой в растворе образуются устойчивые *мицеллы*, находящиеся в термодинамическом равновесии с молекулами или ионами ПАВ, и резко



изменяются физико-химические свойства всей системы, в частности, наблюдается рост растворимости других веществ и примесей.

Лиозоли – *ультрамикрогетерогенные системы (истинные коллоидные растворы) с жидкой дисперсионной средой и с твердой дисперсной фазой с размером частиц не более 100 нм.* В зависимости от природы среды встречаются *гидрозоли, органозоли, алкозоли* и т.д.

Лиофильные дисперсные системы – системы с интенсивным взаимодействием *дисперсионной среды с дисперсной фазой.* Такие системы образуются самопроизвольно ($\Delta G < 0$) и характеризуются высокой устойчивостью к внешним воздействиям. К таким системам относятся растворы высокомолекулярных соединений.

Лиофобные дисперсные системы – системы со слабым взаимодействием *дисперсионной среды с дисперсной фазой.* Такие системы не способны образовываться самопроизвольно ($\Delta G > 0$), легко разрушаются под внешним воздействием и существуют только в присутствии стабилизатора. К лиофобным системам относятся *коллоидные растворы, в частности, гидрозоли.*

Макропористые системы – *пористые системы, радиус пор которых превышает 100÷200 нм. Удельная поверхность макропористых тел составляет от 0,5 м²/г до 2 м²/г.*

Мезопористые системы (переходно–пористые) – *пористые системы, радиус пор которых составляет от 2 нм до 100÷200 нм. Удельная поверхность таких тел составляет 10÷500 м²/г.*

Механическое диспергирование – см. диспергирование.

Микрогетерогенные системы – *дисперсные системы (суспензии, эмульсии, пены, порошки), частицы дисперсной фазы которых имеют размер от 10⁻⁷ м до 10⁻⁵ м.*

Микропористые системы – *пористые системы, радиус пор которых не превышает 2 нм. Удельная поверхность микропористых тел может составлять от 500 нм до 1000 м²/г.*

Мицелла коллоидного ПАВ – ассоциат, включающий от 20 до 100 дифильных молекул, полярные группы которых ориентируются по направлению к воде, а *лиофобные* углеводородные радикалы переплетаются друг с другом, составляя ядро *мицеллы*, что обеспечивает минимальную энергию поверхности мицелл. При небольшом превышении *ККМ* образуются сферические *мицеллы Гартли* с диаметром, равным удвоенной длине молекулы *ПАВ*. При увеличении концентрации *ПАВ* мицеллы могут принимать дискообразную, цилиндрическую, палочкообразную и пластинчатую формы вплоть до формирования жидкокристаллической *структуры*.

Мицеллообразование – самопроизвольная ассоциация молекул *ПАВ* за счет гидрофобных взаимодействий в растворе при их концентрации выше *ККМ*. Процесс можно рассматривать как конденсацию, приводящую к образованию



дисперсной фазы в виде мицелл ПАВ.

Молекулярные сита (цеолиты) – твердофазные пористые системы, пористые ячейки (полости) которых сравнимы с размерами молекул.

Монодисперсные системы – системы с постоянными функциями распределения по дисперсности, т.е. с частицами дисперсной фазы с одинаковой дисперсностью.

Обращение эмульсии – изменение типа эмульсии в результате изменения природы эмульгатора.

Пены (газовые эмульсии) – гетерогенные системы с газовой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

Пептизация – процесс получения золь химическим диспергированием. Для получения золь используются следующие методы пептизации:

- промывание осадков дисперсных фаз;
- добавление химических соединений или ПАВ, стабилизирующих дисперсную систему;
- добавление электролитов, образующих при взаимодействии с дисперсной фазой соединения, стабилизирующие дисперсную систему.

Первичный минимум – см. потенциальная кривая.

Перегонка изотермическая (эффект Кельвина) – протекающий при постоянной температуре процесс самопроизвольного понижения дисперсности гетерогенных систем за счет переноса вещества из мелких частиц в более крупные. В результате изотермической перегонки мелкие частицы дисперсных фаз постепенно растворяются или испаряются, а дисперсность крупных частиц снижается (например, укрупнение капель воды в туманах и облаках), что вызывает понижение агрегативной устойчивости системы.

Поверхностная активность (g) – физико-химическая характеристика адсорбционной способности вещества, численно равная производной поверхностного натяжения σ по концентрации растворенного вещества с при значениях концентраций, стремящихся к нулю, т.е. в бесконечно разбавленном растворе:

$$g = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

Поверхностная энергия (σ^v) – фактор интенсивности свойств дисперсной системы. Поверхностная энергия численно равна работе, затраченной на образование единицы элементарного объема поверхностного слоя (Дж/м³). Величина σ^v связана с другими термодинамическими характеристиками состояния системы соотношениями:

$$\sigma^v = \left(\frac{\partial U}{\partial v} \right)_{S^v, v, q^v, n_i^v} = \left(\frac{\partial H}{\partial v} \right)_{S^v, T, q^v, n_i^v} = \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_{U^v, v, q^v, n_i^v} = \left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_{T, v, q^v, n_i^v} = \left(\frac{\partial G}{\partial v} \right)_{T, P, q^v, n_i^v},$$

Для одной межфазной поверхности:



$$\begin{aligned}
dU^v &= TdS^v - Pd^v + \varphi^v dq^v + \sum_i \mu_i^v dn_i^v + \sigma^v dv, \\
dA^v &= -S^v dT - Pd^v + \varphi^v dq^v + \sum_i \mu_i^v dn_i^v + \sigma^v dv, \\
dG^v &= -S^v dT - v dP + \varphi^v dq^v + \sum_i \mu_i^v dn_i^v + \sigma^v dv.
\end{aligned}$$

В уравнениях: T и P – температура и давление системы; S^v , q^v , U^v , φ^v – энтропия, заряд, внутренняя энергия, электрический потенциал поверхностного слоя; μ_i^v и n_i^v – химический потенциал и число моль i -го компонента в поверхностном слое; v – объем поверхностного слоя на границе раздела фаз.

Данные уравнения являются основой расчета термодинамических характеристик поверхностных слоев.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – вещества, адсорбция⁽³²⁰⁾ которых вызывает снижение избыточной поверхностной энергии и поверхностного натяжения жидкостей ($d\sigma/dc_i < 0$). Свойства ПАВ определяет дифильная структура их молекул. Молекулы ПАВ содержат гидрофильную полярную и гидрофобную углеводородную части, которые, взаимодействуя с межфазной поверхностью, формируют определенную структуру поверхностных слоев, обуславливающую поверхностную активность. Для ПАВ избыточная адсорбция и поверхностная активность всегда положительны. Различают **истинно растворимые ПАВ** (соединения с небольшими углеводородными радикалами: фенолы, амины, низшие алифатические спирты, карбоновые кислоты и их соли), образующие гомогенные растворы, и **коллоидные ПАВ**, молекулы которых содержат алифатические длинноцепочечные радикалы, содержащие до нескольких десятков атомов углерода, с оптимальным балансом гидрофильной и гидрофобной способности. Коллоидные ПАВ способны образовывать коллоидно-мицеллярные растворы.

ПАВ ионогенные – ПАВ, которые в водных растворах диссоциируют с образованием *поверхностно-активных* ионов.

ПАВ неионогенные – ПАВ, которые в водных растворах не диссоциируют и находятся в растворах в виде молекул.

ПАВ анионные – ПАВ, молекулы которых диссоциируют в растворах с образованием *поверхностно-активного* аниона. К этому классу относятся карбоновые кислоты, их соли, алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты и др.

ПАВ катионные – ПАВ, в результате диссоциации молекул которых образуются *поверхностно-активные* катионы. К данному классу ПАВ относятся соли первичных, вторичных и третичных аминов, а также соли алкилзамещенных аммониевых оснований.

ПАВ амфолитные – ПАВ, содержащие в своих молекулах две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, а другая – основной характер. В зависимости от pH растворов подобные ПАВ проявляют или анионо-, или катионоактивные свойства



Поверхностное натяжение (σ) – фактор интенсивности, характеризующий *энергию единицы поверхности раздела фаз в дисперсной системе.*

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{S^v, v, q^v, n_i^v} = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{S^v, T, q^v, n_i^v} = \left(\frac{\partial S}{\partial S} \right)_{U^v, v, q^v, n_i^v} = \left(\frac{\partial A}{\partial S} \right)_{T, v, q^v, n_i^v} = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, P, q^v, n_i^v},$$

где **T** и **P** – температура и давление системы; **S^v**, **q^v**, **U^v** – *энтропия*, заряд, *внутренняя энергия*; **n_i^v** – число моль **i**-го компонента в *поверхностном слое*; **v** и **s** – объем и площадь поверхностного слоя на *границе раздела фаз*.

По физическому смыслу **σ** численно равно *работе*, затраченной на образование единицы элементарного объема *поверхностного слоя* (Дж/м²), или силе, действующей на единицу длины периметра *межфазной поверхности* (Н/м). Поверхностное натяжение определяет степень *гетерогенности* системы.

Поверхностно-инактивные вещества (ПИАВ или ПИВ) – вещества, *адсорбция* которых вызывает повышение избыточной *поверхностной энергии* и *поверхностного натяжения жидкостей* (**dσ/dc_i>0**). Для ПИАВ избыточная адсорбция и *поверхностная активность* отрицательны.

Поверхностные пленки – диспергированные фазы *гетерогенных систем*, образующиеся при *адсорбции* или при растекании вещества на поверхности, отдельные *компоненты* которых отсутствуют в объеме фаз. Поверхностную пленку можно рассматривать как двухмерный раствор, обладающий особыми физико-химическими свойствами

Поверхностное (двухмерное) давление (π) – разность *поверхностных натяжений* контактирующих *фаз*.

Поверхность межфазная – см. граница раздела фаз.

Поверхностный слой – см. *адсорбционный слой*.

Полидисперсные системы – системы, в которых частицы, поры и другие элементы *структуры дисперсной фазы* характеризуются сложными *функциями распределения* по дисперсности.

Понижители твердости – вещества, облегчающие *деформацию* и разрушение твердых тел путем *адсорбции*, приводящей к уменьшению *поверхностной энергии*.

Пористые системы – *связнодисперсные системы* или твердые тела, внутри которых имеются поры, обуславливающие наличие разветвленной *внутренней межфазной поверхности*.

Пористость адсорбента (Π) – отношение свободного объема пор (**V_п**) твердого тела к общему объему тела (**V_{общ}**).

$$\Pi = V_{\text{п}}/V_{\text{общ}}.$$

Порошки – осажденные *аэрозоли* с твердыми частицами. По дисперсности частиц твердой фазы порошки делятся: на **пески** – диаметр частиц от 0,2 см до 0,002 см, **пыли** – диаметр частиц от 20 мкм до 2 мкм, **пудры** – диаметр частиц менее 2 мкм.



Потенциал оседания – электрический потенциал, возникающий при движении дисперсной фазы относительно дисперсионной среды.

Потенциал течения – электрический потенциал, возникающий при разделении дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Потенциальная кривая – график зависимости суммарной энергии парного межчастичного взаимодействия от расстояния согласно теории ДЛФО. На кривой присутствует максимум при средних расстояниях и два минимума – *первичный* (ближний) и *вторичный* (дальний). Первичный минимум отвечает непосредственному слипанию частиц, а вторичный – их притяжению через прослойку среды. Максимум характеризует энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц. Если высота барьера велика ($\gg kT$), а глубина вторичного минимума мала ($\ll kT$), то энергии броуновского движения частиц дисперсных фаз недостаточно для преодоления энергетического барьера и коагуляции, что отвечает агрегативно–устойчивой дисперсной системе. Если высота барьера незначительна, то частицы дисперсных фаз сближаются за счет кинетической энергии броуновского движения до минимальных расстояний с понижением энергии на глубину первичного минимума, что вызывает коагуляцию. Такие системы неустойчивы, и коагуляция в них протекает необратимо.

Правило Дюкло-Граубе – в гомологическом ряду органического соединения при увеличении длины углеводородного радикала на группу $-CH_2-$ поверхностная активность ПАВ возрастает в $3 \div 3,5$ раза.

$$\frac{g_{i+1}}{g_i} = 3 \div 3,5,$$

где i – порядковый номер гомолога.

Если учесть, что емкость плотноупакованного монослоя жидкой поверхности в гомологическом ряду постоянна и определяется посадочной площадкой полярной группы, то отношение поверхностных активностей соседних гомологов будет равно отношению их адсорбционных коэффициентов:

$$\frac{g_{i+1}}{g_i} = \frac{b_{i+1}}{b_i}.$$

Работа адгезии ($W_{адг}$) – величина, численно равная работе, затраченной на изотермический разрыв взаимодействующих поверхностей конденсированных фаз гетерогенной системы единичной площади. Работу адгезии можно рассчитать по уравнению Дюпре:

$$W_{адг} = \sigma_{т/г} + \sigma_{ж/г} - \sigma_{т/ж},$$

где $\sigma_{т/г}$, $\sigma_{ж/г}$ и $\sigma_{т/ж}$ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз твердое тело–газ, жидкость–газ, твердое тело–жидкость соответственно.

Работа когезии ($W_{ког}$) – работа изотермического разрыва однородной объемной фазы единичной площади. Если разрыв конденсированной фазы протекает в атмосфере газа, то работа когезии численно равна удвоенному поверх-



ностному натяжению границы раздела фаз (σ), т. к. при разрыве образуется поверхность в две единицы.

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma.$$

Растянутые поверхностные пленки – *поверхностные пленки*, возникающие в ходе сжатия при сближении молекул диспергированного вещества, когда неполярные углеводородные радикалы перекрываются друг с другом, а полярные группы фиксируются на некоторых расстояниях, зависящих от *двухмерного поверхностного давления*. Растянутые пленки проявляют свойства *упругости* и *эластичности* и способны сжиматься под действием избыточного давления.

Свободнодисперсные системы – *гетерогенные системы* с жидкой или газообразной дисперсионной средой.

Связнодисперсные системы – *гетерогенные системы* с твердой дисперсионной средой.

Седиментационная устойчивость – см. кинетическая устойчивость.

Седиментация – самопроизвольное оседание частиц *дисперсной фазы* под действием сил тяжести или центробежных сил.

Скорость электрофореза ($U_{\text{эф}}$) – линейная скорость передвижения частиц *дисперсной фазы* по отношению к неподвижной *дисперсионной среде*, являющаяся основной количественной характеристикой *электрофореза*. Скорость электрофореза численно равна пробегу частиц за единицу времени.

Слои ионные – стабилизирующие структурные образования на *границе раздела фаз*, возникающие вследствие *адсорбции компонентов дисперсионной среды* под действием энергетического поля поверхности. Наличие ионных *поверхностных слоев* препятствует *коагуляции* и определяет особенности строения частиц *дисперсных фаз коллоидных растворов*.

Смачивание – взаимодействие жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся *фаз*, одна из которых обычно является газом.

Солюбилизация – явление увеличения растворимости веществ в *коллоидно-мицеллярных растворах ПАВ* за счет того, что в результате взаимодействий растворенные вещества либо концентрируются в *ядре мицеллы*, либо взаимодействуют с полярными группами, расположенными на ее поверхности.

Суспензии – это *дисперсные системы* с твердой *дисперсной фазой* и жидкой *дисперсионной средой*. По *дисперсности* частиц твердой фазы суспензии делятся на: **грубые** – диаметр частиц более 100 мкм, **тонкие** – диаметр частиц от 100 мкм до 0,5 мкм, **мути** – диаметр частиц от 0,5 мкм до 100 нм.

Угол смачивания – см. краевой угол.

Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) – *площадь границы раздела фаз*, отнесенная к единице объема ($\text{м}^2/\text{м}^3$) или единице массы ($\text{м}^2/\text{кг}$) *дисперсной фазы*.



Ультрамикрогетерогенные системы – истинно *коллоидные дисперсные системы*, в которых размеры частиц раздробленной фазы лежат в пределах от 10^{-9} до 10^{-7} м. К ультрамикрогетерогенным системам относятся *коллоидные растворы* и *золи*.

Уравнения Гельмгольца–Смолуховского – выражения, связывающие значения скорости *электроосмоса* или *электрофореза* и *электрокинетического потенциала*, и являются основой экспериментальных методов его определения.

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0 H} U_{os} = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} v_{os} = \frac{\eta \chi}{\epsilon \epsilon_0 I} v_{os} \text{ или } \zeta = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0 H} U_{эф} = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} v_{эф}, H = \frac{E}{L},$$

где U_{os} и $U_{эф}$ – линейная скорость движения жидкости относительно мембраны при *электроосмосе* или *скорость электрофореза*; $v_{os} / v_{эф}$ – *электроосмотическая* или *электрофоретическая подвижность*; v_{os} – объемная скорость движения жидкости при *электроосмосе*; χ – *удельная электропроводность дисперсионной среды*; I – сила тока; H – напряженность внешнего электрического поля; E – разность потенциалов на электродах; L – расстояние между электродами.

Уравнение Дюпре – см. работа адгезии.

Уравнение капиллярной конденсации – см. уравнение Кельвина–Томсона.

Уравнение Кельвина–Томсона – уравнение, которое описывает зависимость равновесного давления в процессе испарения капель жидкости от кривизны поверхности:

$$\ln \frac{P_r}{P_s} = \frac{V_m \sigma_{ж/г}}{RT} \frac{ds}{dv},$$

где P_s и P_r – равновесные давления насыщенных паров над гладкой и искривленной поверхностью жидкости; V_m – мольный объем жидкости; σ – *поверхностное натяжение*; s – *площадь межфазной поверхности*; V – объем системы; ds/dV – *кривизна межфазной поверхности*.

Для сферической формы уравнение запишется в виде:

$$\ln \frac{P_r}{P_s} = \pm \frac{2V_m \sigma_{ж/г}}{RT} \frac{1}{r},$$

где r – радиус кривизны правильной сферы; r_1 и r_2 – радиусы кривизны во взаимно–перпендикулярных плоскостях при неправильной форме границы раздела фаз.

Уравнение Лапласа – уравнение, отражающее количественную взаимосвязь между механической *работой* и энергией *межфазной поверхности* диспергированных жидкостей, является основным уравнением теории *капиллярности*:

$$\Delta P = P^I - P^{II} = \sigma \frac{ds}{dV}, \Delta P = \frac{2\sigma}{r}, \Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где P^I и P^{II} – равновесные давления в фазах I и II; σ – *поверхностное натяже-*



ние жидкости; s – площадь межфазной поверхности; ds/dV – кривизна межфазной поверхности; V – объем системы; r – радиус кривизны правильной сферы; r_1 и r_2 – радиусы кривизны во взаимно–перпендикулярных плоскостях при неправильной форме границы раздела фаз.

Уравнение Релея – уравнение описывает закономерности светорассеяния для сферических частиц, не поглощающих свет:

$$I = I_0 \frac{(n_1^2 - n_0^2)^2}{(n_1^2 + 2n_0^2)^2} \frac{24\pi^3 v V^2}{L \lambda^4} (1 + \cos^2 \theta),$$

где I_0 и I – интенсивность падающего рассеянного света; n_1 , n_0 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; L – расстояние между частицами в направлении, составляющем угол θ с направлением падающей волны; λ – длина волны; V – объем частицы; v – концентрация частиц в единице объема системы.

Химическое диспергирование – см. диспергирование.

Цеолиты – см. молекулярные сита.

Электрокинетические явления – явления, происходящие с дисперсными системами во внешнем электрическом поле. Главная особенность электрокинетических явлений с участием дисперсных систем заключается в том, что в этом случае процессы не подчиняются законам Фарадея.

Электроосмос – процесс направленного перемещения дисперсионной среды относительно дисперсной фазы во внешнем электрическом поле.

Электроосмотическая подвижность – величина, численно равная скорости электроосмоса в поле единичной напряженности:

$$v_{os} = \frac{U_{os}}{H} = \frac{U_{os} L}{E},$$

где H – напряженность внешнего электрического поля; E – разность потенциалов на электродах; L – расстояние между электродами.

Электрофорез – процесс направленного перемещения частиц дисперсных фаз относительно дисперсионной среды во внешнем электрическом поле.

Электрофоретическая подвижность – величина, численно равная скорости электрофореза в поле единичной напряженности:

$$v_{эф} = \frac{U_{эф}}{H} = \frac{U_{эф} L}{E},$$

где H – напряженность внешнего электрического поля; E – разность потенциалов на электродах; L – расстояние между электродами.

Эмульгаторы – вещества стабилизаторы, способствующие повышению устойчивости эмульсий.

Эмульсии – это дисперсные системы, образованные двумя взаимно нерастворимыми или ограниченно растворяющимися жидкостями. По тому, диспер-



гирована неполярная жидкость («масло») или полярная жидкость («вода»), различают **прямые** эмульсии – «масло в воде» и **обратные** – «вода в масле».

Эмульсии газовые – см. пены.

Энергия отталкивания (E_{rep}) – составляющая общей энергии межчастичного взаимодействия в *дисперсной системе*, обусловленная электростатическими силами отталкивания заряженных частиц. Энергию отталкивания можно рассчитать по уравнениям в области:

$$\text{низких потенциалов} - E_{\text{rep}} = 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa \varphi_{\delta}^2 \exp(-\kappa h),$$

$$\text{высоких потенциалов} - E_{\text{rep}} = \frac{64\pi RT}{\kappa} \gamma_{\delta}^2 \exp(-\kappa h),$$

где κ – величина, обратная *эффективной толщине ДЭС*; φ_{δ} – *потенциал адсорбционной части ДЭС*; h – *расстояния от межфазной поверхности*; c_0 – *концентрация противоионов*; γ_{δ} – *постоянная величина, связанная с поверхностной плотностью зарядов на границе раздела фаз*.

Таким образом, энергия отталкивания частиц возрастает с уменьшением расстояния между ними по экспоненциальному закону.

Энергия притяжения (E_{rep}) – составляющая общей энергии межчастичного взаимодействия в *дисперсной системе*, обусловленная силами межмолекулярного притяжения. Энергию притяжения можно рассчитать по уравнению:

$$E_{\text{att}} = -\frac{A^*}{12\pi h^2},$$

где h – *расстояние между частицами*; A^* – *константа Гамакера для дисперсных систем*.

Таким образом, энергия притяжения обратно пропорциональна квадрату расстояния между частицами.

Эффект Кельвина – см. *перегонка изотермическая*.

Эффект Ребиндера – *адсорбционное понижение прочности* твердого тела при его механическом разрушении со смачивающей жидкой средой в присутствии *ПАВ*.



ЗОЛИ. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Агрегат мицеллы – внутренняя часть *мицеллы*, микрокристалл *дисперсной фазы* (труднорастворимого соединения).

Аддитивность смеси электролитов – явление, когда *коагулирующая способность* смеси электролитов равна сумме коагулирующих способностей отдельных компонентов.

Адсорбционная (плотная) часть ДЭС (слой Гельмгольца) – слой ДЭС, образованный *противоионами*, адсорбированными на *межфазной поверхности* за счёт электростатических и межмолекулярных взаимодействий.

Антагонизм смеси электролитов – явление, когда *коагулирующая способность* смеси электролитов меньше суммы коагулирующих способностей отдельных компонентов, т.е. один из электролитов подавляет действие другого при электролитной *коагуляции лиофобного золя*.

Вторичный минимум – см. потенциальная кривая.

Граница скольжения – плоскость в *диффузной части ДЭС*, по которой происходит разрыв *двойного электрического слоя* в результате *броуновского движения* частиц *дисперсных фаз дисперсной системы*. Вследствие этого часть *противоионов* отстает от движущейся частицы, и она приобретает некоторый заряд, зависящий от природы поверхности *агрегата мицеллы* и *дисперсионной среды*, величины *адсорбции потенциалопределяющих ионов*, температуры.

Гранула (частица) мицеллы – часть *мицеллы*, включающая ядро и *противоионы*, локализованные в *плотной части ДЭС*, которая имеет электрический заряд, равный по знаку заряду *потенциалопределяющим ионам*. Гранулу окружают *противоионы диффузной части ДЭС*.

Двойной электрический слой (ДЭС) – особая поверхностная *структура*, возникающая на *межфазной поверхности* и включающая *потенциалопределяющие* (потенциалобразующие) ионы, которые создают заряд поверхности, и *противоионы*, которые компенсируют возникающий заряд.

Диализ (ультрафильтрация) – отделение частиц *лиозоля*, которые не проходят через полупроницаемую мембрану с размерами пор, не превышающими размеры частиц *дисперсной фазы*, от истинно растворенных веществ, хорошо диффундирующих через нее.

Диффузная часть ДЭС (слой Гуи) – слой ионов ДЭС, образованный *противоионами*, концентрация которых в результате совместного действия электростатических сил и *диффузии* снижается по мере удаления от *межфазной поверхности*.

Закон шестой степени Дерягина – количественное соотношение между *порогом электролитной коагуляции* (γ) и зарядом *коагулирующего иона* (z) электролита:



$$\gamma = \frac{\text{const}}{z^6}.$$

Из данного уравнения следует, что пороги коагуляции одно-, двух- и трехзарядных ионов независимо от природы частиц *дисперсных фаз* связаны соотношением:

$$\frac{1}{\gamma^I} : \frac{1}{\gamma^{II}} : \frac{1}{\gamma^{III}} = 1:64:729.$$

Коагулирующая способность (коагулирующая сила) ($1/\gamma$) – величина, обратная *порогу коагуляции*.

Коагулирующий ион – в растворе электролита коагулирующим действием по отношению к *дисперсной системе* обладает ион, который имеет заряд, противоположный по знаку заряду частиц *дисперсной фазы*.

Коагуляция быстрая – состояние, через которое проходит *лиофобная дисперсная система* при электролитной *коагуляции*, когда выше некоторого критического значения концентрации электролита все столкновения между частицами дисперсных фаз становятся активными, а процесс коагуляции – неактивированным, т.е. *энергетический барьер коагуляции* $E_k = 0$, и скорость коагуляции становится постоянной. При этом состояние *дисперсной системы* зависит только от количества частиц и их молекулярно-кинетических свойств, таких как скорость *броуновского движения* и скорость *диффузии*.

Коагуляция медленная – состояние, через которое проходит *лиофобная дисперсная система* при электролитной *коагуляции*, когда под воздействием достаточной концентрации коагулирующего электролита понижается *энергетический барьер*, в системе появляются активные частицы, способные его преодолеть, и часть активных столкновений приводит к слиянию и агрегации частиц, что вызывает рост скорости коагуляции.

Коагуляция скрытая – состояние агрегативной устойчивости, через которое проходит *лиофобная дисперсная система* под воздействием добавок коагулирующего электролита, характеризующееся высоким значением *энергии активации* процесса коагуляции, когда энергия *броуновского движения* частиц *дисперсных фаз* является недостаточной для преодоления *энергетического барьера* и столкновения частиц дисперсной фазы не вызывают *коагуляцию* и разрушение дисперсной системы.

Константа скорости быстрой коагуляции (k_f) – величина, численно равная *скорости быстрой коагуляции коллоидной системы* при единичной концентрации частиц *дисперсной фазы*.

$$k_f = 8\pi r D,$$

где r – расстояние между частицами при их наибольшем сближении (принято равным удвоенному среднему радиусу частиц); D – средний коэффициент *диффузии*.



Константа скорости коагуляции (k_k) – величина, численно равная скорости коагуляции коллоидной системы при единичной концентрации частиц дисперсной фазы.

$$k_k = P k_f \exp\left(-\frac{E_k}{RT}\right) = P 8\pi r D \left(-\frac{E_k}{RT}\right),$$

где k_f – константа скорости процесса коагуляции; P – стерический множитель, учитывающий благоприятное расположение частиц при столкновении; E_k – энергетический барьер коагуляции; r – расстояние между частицами при их наибольшем сближении (принято равным удвоенному среднему радиусу частиц); D – средний коэффициент диффузии.

Коэффициент замедления коагуляции (фактор устойчивости дисперсной системы) (W) – величина, показывающая во сколько раз константа скорости реальной коагуляции (k_k) меньше константы скорости быстрой коагуляции (k_f).

$$W = \frac{k_f}{k_k} \approx \frac{1}{2\kappa r} \exp\left(\frac{E_k}{RT}\right),$$

где κ – величина, обратная эффективной толщине ДЭС, r – расстояние между частицами при их наибольшем сближении (принято равным удвоенному среднему радиусу частиц); E_k – энергетический барьер коагуляции.

Лиотропные ряды – распределение ионов по убывающей их коагулирующей способности, обусловленное тем, что адсорбционная способность ионов при близости масс возрастает с увеличением их зарядов, а при равном заряде ионов адсорбционная способность увеличивается с ростом их кристаллографического радиуса, т.е. массы. Например: $\text{Sn}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cs}^{+} > \text{K}^{+} > \text{Li}^{+}$. Положение ионов в лиотропном ряду строго определено, однако в ряде случаев наблюдаются отклонения в виде *неправильных рядов*.

Механизмы образования ДЭС:

– **обменный ассоциативный механизм** заключается в переходе потенциалопределяющих ионов из раствора на границу раздела фаз, когда химический потенциал потенциалопределяющих компонентов в растворе больше, чем в поверхностном слое, и выравнивание химических потенциалов происходит в результате адсорбции потенциалопределяющего иона в поверхностном слое;

– **обменный диссоциативный механизм** наблюдается при отсутствии потенциалопределяющих ионов в растворе, и образование ДЭС происходит в результате перехода ионов из твердой фазы в раствор, что связано с различным сродством компонентов твердого тела к растворителю;

– **адсорбционный механизм** реализуется в результате специфической адсорбции ионов или ионогенных поверхностно-активных веществ из раствора.

Мицелла золя (micella – уменьшительное от mica – крошка, крупинка) – сложная структура, состоящая из частиц дисперсных фаз и стабилизирующих



ионных или адсорбционно-солевых *поверхностных слоев*. Мицелла в целом электронейтральна. Мицеллы существуют в растворах *лиофобных дисперсных систем (золях)* и определяют их *агрегативную устойчивость*.

Опалесценция – дифракционное рассеяние лучей на микрон неоднородной *дисперсной системе*. Например, бесцветные *золи* высокой *дисперсности*, освещаемые белым светом, кажутся в боковом освещении ярко-голубыми, а золи, опалесцирующие голубым светом, в проходящем свете вследствие более интенсивного рассеивания коротких волн кажутся красноватыми.

Порог коагуляции (γ) – величина, численно равная наименьшему значению внешнего фактора, действующего на *дисперсную систему* и вызывающего ее *коагуляцию*. Для электролитной коагуляции порог коагуляции численно равен минимальной концентрации коагулирующего электролита.

Плотная часть ДЭС – см. адсорбционная часть ДЭС.

Потенциал адсорбционной части ДЭС (ϕ_δ) – *электродный потенциал* на границе *адсорбционной части ДЭС* толщиной δ можно найти из уравнения:

$$\phi_\delta = \phi_0 - \frac{\delta}{\epsilon \epsilon_0} \cdot \frac{1}{C_s} \quad \text{или} \quad \phi_\delta = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0 \kappa} (q_s - q_{\text{ads}}),$$

где C_s – емкость плотной части ДЭС, κ – величина, обратная *эффективной толщине ДЭС*; q_s и q_{ads} – плотности зарядов на *межфазной поверхности* и на границе адсорбционной части ДЭС.

Потенциал диффузной части ДЭС – см. уравнение Гуи–Чепмена.

Потенциалопределяющие (потенциалобразующие) ионы – ионы, адсорбирующиеся на поверхности частиц *дисперсной фазы* и обуславливающие заряд и *потенциал* поверхности.

ζ -потенциал – см. электрокинетический потенциал.

Противоионы – ионы, знак заряда которых противоположен заряду *потенциалопределяющих ионов*, т.е. заряду *межфазной поверхности*. Противоионы не образуют с компонентами межфазной поверхности труднорастворимых соединений.

Правило Фаянса–Пескова–Липатова (правило Фаянса–Панета) – *потенциалопределяющими* могут быть ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку твердого тела, то есть входящие в состав кристаллической решетки или им изоморфные. В качестве потенциалопределяющих могут также выступать ионы, которые взаимодействуют с компонентами кристаллической решетки с образованием труднорастворимых соединений.

Правила записи мицеллы гидрозоля:

– выбор потенциалопределяющих ионов осуществляется по *правилу Фаянса–Пескова–Липатова*;



– *противоионами* могут быть ионы, противоположные по знаку заряда *потенциалопределяющим* и не образующие с ними труднорастворимых соединений;

– *двойной электрический слой* в целом электронейтрален, и суммарный заряд *потенциалопределяющих ионов* численно равен заряду *противоионов*.

Правило Шульце-Гарди – *коагулирующая способность* электролита возрастает с увеличением заряда *коагулирующего иона* пропорционально некоторой высокой степени его заряда. При этом *пороги коагуляции* одно- (γ^I), двух- (γ^{II}) и трехзарядных (γ^{III}) ионов независимо от природы частиц *дисперсной фазы* связаны соотношением:

$$\frac{1}{\gamma^I} : \frac{1}{\gamma^{II}} : \frac{1}{\gamma^{III}} = 1 : (20 \div 40) : (200 \div 500).$$

Перезарядка частицы золя адсорбционная – перемена знака заряда коллоидной частицы (*гранулы мицеллы*) под воздействием *индифферентных электролитов*, содержащих ионы малых радиусов и высоких зарядов, либо ионы больших зарядов и радиусов. Такие ионы вследствие интенсивных дисперсионных взаимодействий с поверхностью заменяют *противоионы* в *ДЭС мицеллы*. При достаточно высокой концентрации подобного электролита суммарный заряд ионов в *плотной части ДЭС* превышает суммарный заряд *потенциалобразующих ионов*, в результате чего происходит адсорбционная перезарядка потенциала плотной части ДЭС и ζ -потенциала.

Перезарядка частицы золя физическая – см. адсорбционная перезарядка частицы золя.

Перезарядка частицы золя химическая – перемена знака заряда коллоидной частицы под воздействием *неиндифферентных электролитов*, содержащих разноименные с *потенциалопределяющими ионами*. Химическое взаимодействие таких ионов с *потенциалопределяющими ионами* сопровождается образованием труднорастворимого соединения, что приводит к нейтрализации заряда поверхности и к снижению ее *потенциала*, а также ζ -потенциала частиц. При достаточно высокой концентрации подобного электролита происходит полная замена *потенциалобразующих ионов* в *ДЭС* и смена знака потенциала поверхности и ζ -потенциала частиц.

Период половинной коагуляции ($\tau_{1/2}$) – время, за которое начальная концентрация частиц *дисперсной фазы* уменьшается в два раза. Период половинной коагуляции ($\tau_{1/2}$) является одной из основных кинетических характеристик процессов *коагуляции*.

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_f v_0} = \frac{1}{8\pi r D v_0} \quad \text{или} \quad \tau_{1/2} = \frac{3\eta N_a}{8RT v_0},$$

где v_0 – начальное число частиц *дисперсной фазы* в единице объема *дисперсной системы*; k_f – константа скорости процесса *коагуляции*; r – расстояние между



частицами при их наибольшем сближении (принято равным удвоенному среднему радиусу частиц); D – средний коэффициент диффузии; η – вязкость дисперсионной системы; N_a – число Авогадро.

Правило Гарди – порогу коагуляции соответствует некоторое критическое значение ζ -потенциала, по абсолютной величине равное **30 мВ**, ниже которого наблюдается разрушение дисперсной системы.

Расклинивающее давление ($P(h)$) – давление, которое следует приложить к межчастичной прослойке, чтобы сохранить или изменить ее равновесную толщину (h) в термодинамически равновесном процессе. В теории дисперсных систем это давление, избыточное по сравнению с гидростатическим давлением в той фазе, частью которой является межчастичная прослойка.

$$P(h) = P - P_0 = -\frac{1}{s} \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{T, n_i, s} \quad \text{или} \quad P(h) = -\frac{RT}{V_m} \ln a_1 = -\frac{RT}{V_m} \ln \frac{P}{P_s},$$

где P и P_0 – давление в прослойке жидкости между частицами дисперсной фазы и гидростатическое давление в системе; s – площадь межфазной поверхности, a_1 – активность растворителя; V_m – парциальный мольный объем растворителя; P и P_s – давление насыщенных паров растворителя, находящегося в пленке и объеме дисперсионной среды соответственно.

Расклинивающее давление обусловлено рядом факторов: действием сил неспецифических межмолекулярных взаимодействий; взаимодействием диффузных частей ДЭС частиц дисперсной фазы; изменением структуры дисперсионной среды при перекрывании сольватных слоев межфазных поверхностей; градиентом концентрации адсорбата в адсорбционном объеме границы раздела фаз; перекрыванием адсорбционных слоев ПАВ, полимеров, полиэлектролитов и т.д.

Слой Гуи – см. диффузная часть ДЭС.

Слой Гельмгольца – см. адсорбционная часть ДЭС.

Скорость коагуляции (r_k) – величина, численно равная изменению числа частиц дисперсной фазы за единицу времени при разрушении дисперсной системы. С учетом того, что соударение частиц дисперсной фазы можно рассматривать как бимолекулярную стадию, кинетическое уравнение процесса коагуляции может быть записано в виде:

$$r_k = -\frac{dv}{d\tau} = k_k v^2,$$

где v – число частиц дисперсной фазы в единице объема дисперсной системы; k_k – скорость и константа скорости процесса коагуляции.

Синергизм (сенсibilизация) смеси электролитов – явление, когда коагулирующая способность смеси электролитов больше суммы коагулирующих способностей отдельных компонентов, т.е. один из электролитов усиливает действие другого при электролитной коагуляции лиофобного золя.



Скорость быстрой коагуляции (r_f) – скорость изменения концентрации частиц дисперсной фазы в ходе быстрой коагуляции дисперсной системы.

$$r_f = -\frac{dv}{d\tau} = k_f v^2 = 8\pi r D v^2,$$

где v – число частиц дисперсной фазы в единице объема дисперсной системы; k_f – константа скорости процесса коагуляции; r – расстояние между частицами при их наибольшем сближении (принято равным удвоенному среднему радиусу частиц); D – средний коэффициент диффузии.

Толщина абсорбционной части ДЭС (δ) – радиус сольватированного противоиона, адсорбированного на межфазной поверхности.

Теория Гельмгольца – теория распределения потенциала и заряда в ДЭС, проводящая аналогию с плоским конденсатором, обкладки которого совпадают с плоскостями, одна из которых проходит через межфазную поверхность, а другая – через центры тяжести противоионов, взаимодействующих с поверхностью за счет электростатических сил и достраивающих ДЭС. Толщина ДЭС принимается равной радиусу противоионов, а поверхностная плотность заряда компенсируется плотностью заряда противоионов. Зависимость потенциала ϕ_x от расстояния (x) от межфазной поверхности с потенциалом ϕ_0 описывается линейным уравнением для плоского конденсатора:

$$\phi_x = \phi_0 - \frac{x}{\epsilon \epsilon_0} \frac{1}{C_s},$$

где C_s – емкость двойного электрического слоя.

Теория Гуи–Чэпмена – теория распределения потенциала и заряда в ДЭС, предполагающая, что ДЭС твердой поверхности имеет диффузное строение. Объемная плотность заряда и концентрация противоионов равномерно снижаются при удалении от поверхности согласно равновесному балансу энергий электростатического притяжения и теплового движения в различных точках ДЭС. Согласно теории, учитывающей распределение концентрации противоионов по закону Максвелла-Больцмана, потенциал и плотность заряда в диффузной части ДЭС снижаются по экспоненциальной зависимости. Теория Гуи–Чэпмена объясняет зависимость потенциала и заряда ДЭС от концентрации электролита и температуры.

Теория Штерна – теория распределения потенциала и заряда в ДЭС, сочетающая достоинства теорий строения ДЭС Гельмгольца и Гуи–Чэпмена и базирующаяся на представлении о том, что ДЭС на твердых поверхностях состоит из плотной и диффузной частей. В плотной части ДЭС (слой Гельмгольца), противоионы могут быть адсорбированы на границе раздела фаз как за счет действия кулоновских сил, так и сил межмолекулярного взаимодействия и специфических адсорбционных сил. В диффузной части ДЭС (слой Гуи) в результате совместного действия энергии кулоновского притяжения заряженной поверхности и диффузии противоионов устанавливается равновесное по закону Максвелла-Больцмана распределение концентрации ионов и потенциала. Плот-



ность заряда на твердой поверхности складывается из плотности в слое Гельмгольца и диффузной части, а общая емкость ДЭС состоит из последовательно соединенных емкостей этих частей. Ионы рассматриваются как частицы с конечным размером, а концентрация ионов одного знака в соответствии с правилом электронейтральности равна концентрации противоионов.

Теория ДЛФО – теория устойчивости и коагуляции лиофобных дисперсных систем, созданная учеными Дерягиным, Ландау, Фервеем и Овербеком. В теории процесс взаимодействия частиц дисперсных фаз коллоидных растворов рассматривается с энергетических позиций как результат совместного действия сил межмолекулярного притяжения и электростатических сил отталкивания заряженных частиц. Общая энергия взаимодействия частиц ($E(h)$) равна

$$E(h) = E_{att} + E_{rep},$$

где E_{att} – энергия притяжения; E_{rep} – энергия отталкивания.

Устойчивость дисперсных систем и скорость их коагуляции зависят от знака и значения общей энергии $E(h)$. На малых и больших расстояниях в дисперсной системе преобладают силы притяжения, а в области средних расстояний – силы отталкивания между частицами дисперсной фазы, что отражено на потенциальной кривой парного межчастичного взаимодействия.

Уравнение Гуи–Чепмена – уравнение, описывающее распределение потенциала на расстоянии (x) от межфазной поверхности в диффузной части ДЭС:

$$\ln \frac{\varphi}{\varphi_\delta} = -\kappa(x - \delta) \text{ или } \varphi = \varphi_\delta \exp[-\kappa(x - \delta)],$$

где κ – величина, обратная эффективной толщине ДЭС; δ – толщина адсорбционной (плотной) части ДЭС.

Уравнение теории Штерна – уравнение, описывающее распределение потенциала в ДЭС на расстоянии (x) от межфазной поверхности. Для малых потенциалов уравнение имеет вид:

$$\varphi = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0 \kappa} (q_s - q_{ads}) \exp[-\kappa(x - \delta)],$$

где κ – величина, обратная эффективной толщине ДЭС; q_s и q_{ads} – плотности зарядов на межфазной поверхности и на границе адсорбционной части ДЭС толщиной δ .

В областях высоких потенциалов и больших расстояний от границы раздела фаз уравнение преобразуется к виду:

$$\varphi = \frac{4RT}{z_i F} \gamma_\delta \exp[-\kappa(x - \delta)],$$

где z_i – заряд противоионов; γ_δ – постоянная величина, связанная с поверхностной плотностью зарядов на границе раздела фаз.

Фактор устойчивости дисперсной системы – см. коэффициент замедления коагуляции.



Факторы, определяющие устойчивость дисперсных систем:

- электростатический фактор, который заключается в снижении *поверхностной энергии* вследствие возникновения ДЭС на *границе раздела фаз*. Появление электрического *потенциала* обусловлено диссоциацией *активных центров* поверхности частиц *дисперсной фазы* или адсорбцией электролитов;
- адсорбционно-сольватный фактор, который состоит в уменьшении *поверхностной энергии* в результате взаимодействия частиц *дисперсной фазы* с *дисперсионной средой*;
- энтропийный фактор, действующий в *дисперсных системах*, частицы или *поверхностные слои* которых участвуют в тепловом движении. Сущность энтропийного фактора состоит в стремлении *дисперсной фазы* к равномерному распределению по объему *дисперсной системы*.
- структурно-механический фактор, обусловленный тем, что на поверхности частиц образуются пленки, обладающие механической *прочностью*, разрушение которых требует затраты энергии и протекает во времени;
- гидродинамический фактор, снижающий *скорость коагуляции* за счет изменению *вязкости* среды, плотности *дисперсной фазы* и *дисперсионной среды*.

Эффективная толщина ДЭС ($l_{эф}$) – расстояние, на котором *потенциал в диффузной части ДЭС* уменьшается по сравнению с потенциалом в *адсорбционной части ДЭС* в e (2,72) раз: $\phi_{\delta}/\phi = e$.

$$l_{эф} = \frac{1}{\kappa} = (x - \delta) \text{ и } l_{эф} = \sqrt{\left(\frac{\epsilon \epsilon_0 R T}{4 F^2 I} \right)},$$

где $\kappa^2 = \frac{2 F^2 \sum c_i^0 z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 R T} = \frac{4 F^2 I}{\epsilon \epsilon_0 R T}$; δ – толщина *адсорбционной (плотной) части ДЭС*; x – расстояние от *межфазной поверхности*, c_i^0 и z_i – концентрация и заряд *противоионов*; I – *ионная сила раствора*.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) – электрический *потенциал*, отвечающий потенциалу *диффузной части ДЭС на границе скольжения*. Величину ζ -потенциала можно рассматривать как меру *агрегативной устойчивости дисперсной системы*. Для объяснения причин влияния различных факторов на ζ -потенциал используют выражения: в области низких *поверхностных плотностей заряда*:

$$\zeta = \frac{1}{\epsilon \epsilon_0 \kappa} (q_s - q_{ads}) \exp[-\kappa(\Delta - \delta)]$$

высоких *поверхностных плотностей заряда*

$$\zeta = \frac{4 R T}{z_i F} \gamma_{\delta} \exp[-\kappa(\Delta - \delta)],$$

где κ – величина, обратная *эффективной толщине ДЭС*, q_s и q_{ads} – *плотности зарядов на межфазной поверхности* и на *границе адсорбционной части ДЭС* толщиной δ , Δ – расстояние от *поверхности частиц дисперсной фазы* до *границы*



цы скольжения, z_i – заряд противоионов, γ_s – постоянная величина, связанная с поверхностной плотностью зарядов на *границе раздела фаз*.

Электролитная коагуляция – коагуляция под действием добавок электролитов. Все электролиты вызывают коагуляцию *дисперсных систем*.

Энергетический барьер коагуляции (E_k) – минимальная энергия, превышающая среднюю энергию *дисперсной системы*, необходимая для их слипания.

Электролит индифферентный – электролит, в состав которого не входят *потенциалопределяющие ионы*. Они не изменяют *потенциал* поверхности, их влияние на ζ -*потенциал* сводится к изменению плотности заряда в *адсорбционном слое* и сокращению *эффективной толщины ДЭС*. Индифферентные электролиты подразделяются на два типа. **Первый тип** электролитов содержит ионы, способные взаимодействовать с поверхностью только кулоновскими силами. Их добавка в *дисперсные системы* способствует росту плотности заряда в адсорбционном слое и сжатию ДЭС в результате повышения *ионной силы раствора*, что вызывает снижение ζ -потенциала и падение *агрегативной устойчивости коллоидных растворов*. **Второй тип** – электролиты, которые содержат ионы малых радиусов и высоких зарядов, способные поляризовать поверхность ядра мицеллы (например, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$), либо ионы большого заряда и радиуса, способные легко поляризоваться в силовом поле частицы *дисперсной фазы*. Возможность поляризации частиц, наряду с кулоновским, вызывает интенсивное специфическое взаимодействие ионов с поверхностью, что приводит к *адсорбционной (физической) перезарядке* частицы золя.

Электролит неиндифферентный – электролит, в состав которого входят *потенциалопределяющие ионы*, способные к интенсивному взаимодействию с поверхностью *агрегата мицеллы*, что приводит к изменению ее *потенциала* и вызывает перестройку *структуры плотной части ДЭС*. Неиндифферентные электролиты делятся на два типа. **Первый тип** – электролиты, содержащие ионы, одноименные с потенциалопределяющими. При низких концентрациях таких электролитов возрастает *величина адсорбции* потенциалопределяющих ионов на поверхности, что сопровождается ростом потенциала поверхности и повышением ζ -*потенциала мицеллы лиофобного золя* и *агрегативной устойчивости*. При увеличении концентрации электролита достигается *предел адсорбции* потенциалопределяющих ионов на поверхности частиц, и дальнейший рост концентрации приводит к сжатию ДЭС, обусловленному увеличением *ионной силы раствора*, что приводит к снижению ζ -потенциала и падению *агрегативной устойчивости дисперсной системы*. **Второй тип** – неиндифферентные электролиты, содержащие ионы, разноименные с потенциалопределяющими. Такие ионы вступают в поверхностные химические реакции с потенциалопределяющими ионами, что сопровождается снижением потенциала поверхности, ζ -потенциала частиц и агрегативной устойчивости *дисперсной системы*. При определенных концентрациях электролита происходит *химическая перезарядка* поверхности части-



цы, которая сопровождается сменой природы потенциалопределяющих ионов. Дальнейшее повышение концентрации аналогично влиянию добавок неиндифферентного электролита, содержащего ионы, одноименные с потенциалопределяющими.

Эффект Тиндаля – равномерное свечение участка *коллоидного раствора* (*лиозоля*), освещенного фокусированным пучком света вследствие его интенсивного рассеяния.

Явление неправильных рядов – отклонения от положения иона в *лиотропном ряду*, возникающие при *коагуляции коллоидных растворов* ионами, вызывающими *перезарядку частиц мицелл лиофобных зольей*.

Ядро мицеллы – *агрегат* совместно с адсорбированными *потенциалопределяющими ионами*.

АДСОРБЦИЯ

Адсорбат (адсорбтив) – вещество, концентрация которого в фазах системы изменяется в ходе *адсорбции*.

Адсорбент – более плотная фаза, на поверхности которой протекает процесс *адсорбции*.

Адсорбционное равновесие – равновесие, которое достигается в *гетерогенной системе* между *межфазным поверхностным слоем* и *объемной фазой*.

Адсорбционный объем – энергетически неоднородная область пространства *объемной фазы*, в которой *адсорбат* находится в зоне действия избыточной энергии *межфазной поверхности* твердого *адсорбента*. Если весь адсорбат находится в *адсорбционном объеме* в жидком состоянии, то адсорбционный объем (V_a) можно вычислить по *величине адсорбции* (a) и по *мольному объему адсорбата в жидком состоянии* (V_m^*):

$$V_a = aV_m^*.$$

Адсорбционный коэффициент Ленгмюра (b) – коэффициент *уравнения Ленгмюра*, который по физическому смыслу совпадает с *концентрационной константой равновесия* процесса *адсорбции*. Значение b связано со стандартными изменениями *дифференциальной энергии Гиббса* $\Delta_a G^0(\theta)$, *энтальпии* $\Delta_a H^0(\theta)$ и *энтропии* $\Delta_a S^0(\theta)$ адсорбции соотношениями:

$$b = \exp\left(-\frac{\Delta_a G^0(\theta)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_a S^0(\theta)}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta_a H^0(\theta)}{RT}\right).$$

Эти выражения представляют собой *уравнения Гиббса–Гельмгольца* и *нормального сродства* для процессов адсорбции и позволяют рассчитать стандартные теплоту и энтропию адсорбции по экспериментальной зависимости $b=f(T)$.

Адсорбционный потенциал (ϵ) – основная энергетическая характеристика адсорбированного вещества в теории Поляни, численно равен *работе* по пере-



носу одного моля *адсорбата* из объемной фазы на данную эквипотенциальную поверхность *адсорбционного объема* или работе изотермического сжатия адсорбата от равновесного давления (P) до давления насыщенных паров (P_s) при данной температуре (T):

$$\varepsilon = RT \ln \frac{P_s}{P}.$$

Адсорбционный (поверхностный) слой – область пространства, разделяющая *фазы гетерогенной системы*, в которой экстенсивные свойства системы непрерывно изменяются, а термодинамические характеристики *компонентов* отличаются от их термодинамических характеристик в объемах фаз.

Адсорбция – процесс самопроизвольного изменения концентрации вещества в межфазных *поверхностных слоях* по сравнению с объемными фазами *гетерогенных систем*.

Адсорбция избыточная (Γ_i) – избыточное количество вещества (n_i^s) на разделяющей поверхности в реальной системе по отношению к идеализированной системе сравнения, т.е. величина, численно равная избыточному числу молей *адсорбата* в *поверхностном слое* по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы.

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{s}.$$

Величина избыточной адсорбции близка к *полной адсорбции* для поверхностей с малым *адсорбционным объемом*. Возможно как $\Gamma_i > 0$, так и $\Gamma_i < 0$.

Адсорбция молекулярная – см. физическая адсорбция.

Адсорбция мономолекулярная – процесс *адсорбции*, сопровождающийся образованием *поверхностного слоя*, толщина которого не превышает размер молекулы *адсорбата*. Геометрические размеры молекул адсорбата и *адсорбционного объема* близки.

Адсорбция полимолекулярная – процесс *адсорбции*, протекающий при больших *адсорбционных объемах*, размеры которых превышают несколько молекулярных диаметров, и сопровождающийся образованием *поверхностного слоя*, состоящего из двух и более *мономолекулярных адсорбционных слоев*.

Адсорбция полная (a_i) – величина *адсорбции*, численно равная общему числу молей адсорбирующегося вещества, содержащегося в *адсорбционном объеме межфазной поверхности*. Полная адсорбция всегда положительна ($a_i > 0$). Величина полной адсорбции определяется положением границы *поверхностного слоя* и связана с *избыточной адсорбцией* (Γ_i) через равновесные концентрации *адсорбата* в объемной фазе (c_i):

$$a_i = \Gamma_i + c_i V_\delta,$$

где V_δ – удельный *адсорбционный объем* межфазной поверхности.

Величины полной и *избыточной адсорбции* близки для поверхностей с малым *адсорбционным объемом*.



Адсорбция предельная (a_m) – максимальная *величина адсорбции*, соответствующая формированию на поверхности *насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя*.

Адсорбция физическая (молекулярная) – тип *адсорбции*, при котором связи молекул *адсорбата* в *поверхностном слое* образуются в основном в результате межмолекулярных взаимодействий с энергией взаимодействия, не превышающей 40 кДж/моль. Адсорбционные силы при этом являются дальнodelствующими, ненасыщаемыми, не обладают свойствами специфичности. Физическая адсорбция может быть как *локализованной*, так и *делокализованной* и чаще всего является *неактивированной*.

Адсорбция химическая – см. хемосорбция.

Адсорбция активированная – процесс *адсорбции*, для протекания которого необходимо преодоление энергетического барьера. Скорость активированной адсорбции возрастает с ростом температуры.

Адсорбция неактивированная – процесс *адсорбции*, который протекает без затрат энергии на активацию. Скорость установления *равновесия* при неактивированной адсорбции не зависит от температуры.

Адсорбция локализованная – процесс *адсорбции*, который сопровождается жестким связыванием атомов или молекул *адсорбата* *активными центрами межфазной поверхности*, в результате чего невозможно поступательное движение частиц в *поверхностном слое*.

Адсорбция делокализованная – процесс *адсорбции*, при котором молекулы *адсорбата* обладают определенной подвижностью и способны перемещаться в пределах *адсорбционного объема поверхности*.

Адсорбционная азеотропия – явление, наблюдаемое при *конкурентном механизме адсорбции*, когда при концентрациях *адсорбата*, соответствующих равенству коэффициентов распределения ($a_2/x_2 = a_1/x_1$) избыточная адсорбция растворенного вещества равна нулю ($\Gamma_2 = 0$) и содержание компонента в *поверхностном слое* и в объемной фазе равны ($x_2^s = x_2$).

Активный центр межфазной поверхности – особые поверхностные образования в виде отдельных частиц (атом или молекула) или группы частиц на *межфазной поверхности*, принимающих участие в адсорбционном взаимодействии с молекулами *адсорбата*.

Величина адсорбции – численно равна числу моль *адсорбата*, отнесенному к единице массы или к единице площади *поверхности адсорбента*, которое переходит в *адсорбционный объем межфазной поверхности* при установлении адсорбционного равновесия. В системе СИ имеет размерность моль/кг или моль/м².

Геометрические размеры молекул ПАВ – посадочную площадку (s_0) и длину молекулы ПАВ (l) можно определить по экспериментальным *изотермам их адсорбции* из водных растворов из соотношений:



$$s_0 = \frac{1}{a_m N_a}, \quad l = a_m V_m = a_m \frac{M}{\rho},$$

где M и ρ – молекулярная масса и плотность жидкого ПАВ; a_m – емкость плотноупакованного мономолекулярного адсорбционного слоя; V_m – молярный объем жидкого адсорбата.

Гетерополярные адсорбенты – адсорбенты с ионной кристаллической решеткой, всегда полярны.

Гомополярные адсорбенты – адсорбенты, с атомной или молекулярной кристаллической решеткой, в большинстве случаев проявляют неполярные свойства.

Десорбция – процесс, обратный адсорбции вещества.

Емкость плотноупакованного монослоя – см. абсорбция предельная.

Идеальный адсорбционный слой – адсорбционный слой, обладающий следующими физико-химическими свойствами:

- адсорбция адсорбата на межфазной поверхности вызвана силами насыщаемыми, действующими на малых расстояниях;
- процесс адсорбции протекает в мономолекулярном адсорбционном слое;
- при полном заполнении адсорбционного объема при высоких равновесных давлениях (концентрациях) адсорбата на поверхности образуется плотноупакованный мономолекулярный адсорбционный слой емкостью a_m ;
- адсорбент химически инертен, а его поверхность – энергетически однородна, теплоты адсорбции т.е. энергии связи адсорбат–адсорбент не зависят от количества адсорбированного вещества;
- взаимодействия адсорбат–адсорбат в поверхностном слое отсутствуют.

Избирательность (селективность) адсорбции – доля адсорбированного i -го компонента от общего числа моль компонентов в равновесной объемной фазе, содержащихся в поверхностном слое.

Изобара адсорбции – зависимость величины адсорбции от температуры $a_i = f_p(T)$ при постоянном равновесном парциальном давлении адсорбата в объемной фазе.

Изопикна адсорбции – зависимость величины адсорбции от температуры $a_i = f_c(T)$ при постоянной равновесной концентрации адсорбата в объемной фазе.

Изостера адсорбции – зависимость равновесного давления $P_i = f_a(T)$ или концентрации $c_i = f_a(T)$ адсорбата в объемной фазе от температуры при постоянной величине адсорбции.

Изотерма адсорбции – зависимость величины адсорбции от равновесного парциального давления $a_i = f_T(P_i)$ или концентрации $a_i = f_T(c_i)$ адсорбата в объемной фазе адсорбционной системы при постоянной температуре.



Изотерма молекулярной адсорбции из растворов – уравнение, отражающее зависимость содержания компонента в идеальном адсорбционном слое на твердом адсорбенте (x_2^s) или его избыточной адсорбции (Γ_2) от его содержания в растворе (x_2):

$$x_2^s = \frac{kx_2}{1 + (k-1)x_2}, \quad \Gamma_2 = n^s \frac{(k-1)x_2}{1 + (k-1)x_2},$$

где k – адсорбционный коэффициент, численно равный термодинамической константе равновесия; n^s – относительное общее число моль компонентов в поверхностном слое.

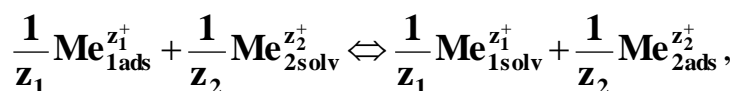
Изотерма Никольского – изотерма ионного обмена:

$$\frac{x^{1/z_2}(\text{Me}_{2\text{ads}}^{z_2^+})}{x^{1/z_1}(\text{Me}_{1\text{ads}}^{z_1^+})} = K_a \frac{a^{1/z_2}(\text{Me}_{2\text{solv}}^{z_2^+})}{a^{1/z_1}(\text{Me}_{1\text{solv}}^{z_1^+})},$$

где $x(\text{Me}_{i\text{ads}}^{z_i^+})$ – концентрация ионов в ионообменнике; $a(\text{Me}_{i\text{solv}}^{z_i^+})$ – активности ионов в растворе; K_a – константа равновесия процесса ионного обмена, являющаяся количественным выражением отношения адсорбционных способностей ионов.

Иониты (ионообменники) – это твердые, нерастворимые в воде и других жидкостях вещества, содержащие на своей поверхности ионогенные группы, способные обменивать ионы этих групп на ионы, которые находятся в растворе. Иониты различают по знаку заряда адсорбирующихся ионов (*аниониты* и *катиониты*) и по химической природе – органические и неорганические иониты.

Ионный обмен – процесс обмена ионов, протекающий на твердой гетерополярной поверхности, находящейся в растворе электролита. В рамках стехиометрической теории обмен можно представить в виде уравнения:



где индексы «**ads**» и «**solv**» относятся к иону в поверхностном слое и в объеме фазы соответственно.

Закономерности обмена можно сформулировать в виде основных правил:

– адсорбционная способность иона возрастает с увеличением его заряда, что объясняется более значительной энергией кулоновского взаимодействия иона большого радиуса с поверхностью;

– при равном заряде адсорбирующихся ионов адсорбционная способность увеличивается с ростом их кристаллографического радиуса. С повышением кристаллографического радиуса ионов возрастает их поляризуемость и, как следствие этого, энергия дисперсионного взаимодействия, т.е. адсорбционная способность;

– ионный обмен протекает в строго эквивалентных количествах, что вытекает из условия электронейтральности ДЭС.



Инвариантность характеристических кривых температурная – форма *характеристических кривых* не изменяется с ростом температуры, поскольку, согласно *теории Поляни*, основной вклад в энергию адсорбционной связи вносят дисперсионные взаимодействия, энергия которых не зависит от температуры, то *адсорбционный потенциал (ϵ)* при постоянной величине *адсорбционного объема* также не зависит от температуры.

$$\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_{V_a} = 0.$$

Капиллярная конденсация – процесс капиллярных взаимодействий паров с искривленной поверхностью жидкости, диспергированной в твердом *пористом теле*, которые приводят к самопроизвольному заполнению пористого пространства *адсорбента* жидким *адсорбатом*. Поэтому капиллярную конденсацию нельзя отнести к чисто адсорбционным процессам.

Капиллярно-конденсационный гистерезис – явление, когда при наличии в твердых телах сквозных цилиндрических пор адсорбционная и десорбционная ветви изотермы *капиллярной конденсации* не совпадают. В таких порах конденсация начинается на стенках цилиндра, имеющего кривизну в два раза меньше, чем у сферы того же радиуса. Однако *десорбция адсорбата* протекает по двум шаровым менискам, поэтому при освобождении поры давление *адсорбата* меньше, чем при заполнении поры. Также гистерезис на изотермах конденсации паров может быть вызван сложной формой пор, неполным *смачиванием* твердой поверхности, нарушением формы конденсационных менисков.

Константа адсорбционного равновесия (C) – коэффициент уравнения *БЭТ*, определяется термодинамическими характеристиками как адсорбционных, так и конденсационных взаимодействий, протекающих в *поверхностном слое* при установлении *равновесия*:

$$C = \frac{K_a^0}{K_L^0} = \exp\left(-\frac{\Delta_a G^0}{RT}\right) = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta_a H^0 + \Delta_v H^0(T)}{RT}\right),$$

где K_a^0 – константа равновесия образования мономолекулярного слоя на поверхности *адсорбента*; K_L^0 – константа равновесия изотермической конденсации *адсорбата*; $\Delta_a G^0$ – стандартное изменение энергии Гиббса адсорбции; $\Delta_a H^0$ и $\Delta_v H^0(T)$ – стандартные теплоты адсорбции в монослой и испарения жидкого *адсорбата*; C_0 – предэкспоненциальный множитель, связанный со стандартными значениями *энтропии адсорбции* и конденсации.

Константа Генри (H) – коэффициент уравнения *Генри*:

$$H = a_m b,$$

где a_m – емкость плотноупакованного мономолекулярного адсорбционного слоя; b – адсорбционный коэффициент.

Коэффициент аффинности (β) – количественная характеристика подобия в процессах *адсорбции*. *Характеристические кривые*, в частности *адсорбцион-*



ные потенциалы (ϵ), для одного и того же твердого адсорбента и разных адсорбатов (I и II) при всех значениях адсорбционных объемов (V_a) находятся в постоянном соотношении:

$$\left(\frac{\epsilon_I}{\epsilon_{II}}\right)_{V_{a1}} = \left(\frac{\epsilon_I}{\epsilon_{II}}\right)_{V_{a2}} = \left(\frac{\epsilon_I}{\epsilon_{II}}\right)_{V_{a3}} = \beta, \beta = \left(\frac{V_{mI}}{V_{mII}}\right).$$

Величина β может быть найдена как отношение молярных объемов адсорбатов в жидком состоянии (V_m).

Коэффициент распределения (a_i/x_i) – отношение концентраций компонента раствора (адсорбата или растворителя) в поверхностном слое твердого адсорбента (a_i – полная адсорбция компонента) и объемной фазе (x_i – молярная доля компонента), которое характеризует зависимость величины адсорбции растворенного вещества от его концентрации в растворе.

Кривая распределения пор адсорбента – количественная характеристика пористой структуры твердых тел. **Интегральная кривая распределения** – зависимость общего объема пор (V_n) от их радиуса r ($V_n=f(r)$), рассчитывается из экспериментальных изотерм по величинам адсорбции и равновесным давлениям паров адсорбата, отвечающим десорбционной ветви области капиллярной конденсации, с использованием уравнения Кельвина (Томсона). **Дифференциальную функцию распределения** объема пор по радиусу ($(dV_n/dr)=f(r_n)$) получают путем дифференцирования интегральной зависимости.

Метод избытков Гиббса – метод описания термодинамики поверхностных явлений, рассматривающий межфазный поверхностный слой не как физический объект конечного размера с абсолютными экстенсивными физико-химическими свойствами. Описание состояния адсорбата в поверхностном слое проводится с помощью так называемых избыточных величин, которые находят по разности экстенсивных свойств гетерогенной системы и идеализированной системы сравнения. Энергия Гиббса системы равна сумме энергий объемных фаз (G_1, G_2) и поверхностной энергии (σs): $G=G_1+G_2+\sigma s$. Равновесие поверхностного слоя с объемной фазой можно охарактеризовать уравнением:

$$dU^s = TdS^s + \phi dq^s + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sigma ds,$$

где s – площадь межфазной поверхности; σ – поверхностное натяжение; q – заряд; S – энтропия. Индексом "s" обозначены поверхностные величины.

Метод полного содержания (слоя конечной толщины) – метод описания термодинамики поверхностных явлений, рассматривающий межфазный поверхностный слой с определенными размерами как отдельный адсорбционный раствор, физико-химические свойства которого отличны от свойств отдельных гомогенных фаз системы. Энергия Гиббса системы равна сумме энергий объемных фаз (G_1', G_2') до границы поверхностного слоя, энергии объема слоя (G_{cl}^v) и поверхностной энергии (σs): $G= G_1'+G_2'+G_{cl}^v+\sigma s$.

Метод слоя конечной толщины – см. метод полного содержания.



Механизмы абсорбции смеси адсорбатов:

– **независимый (неконкурентный)** – механизм реализуется, когда *компоненты* смеси обладают различными адсорбционными способностями и связываются с разными *активными центрами поверхности*, не оказывая влияния на *адсорбцию* других веществ;

– **вытеснительный** – механизм реализуется, когда один из компонентов смеси обладает значительно более высокой адсорбционной способностью, и преимущественно связывается активными центрами поверхности, не давая возможности адсорбироваться другим веществам;

– **конкурентный** – механизм реализуется, когда компоненты смеси обладают близкой адсорбционной способностью и одновременно взаимодействуют с активными центрами поверхности.

Правило полярности Ребиндера – при взаимодействии полярных молекул в *гетерогенных системах* процесс идет в сторону выравнивания полярностей фаз, причем интенсивность взаимодействия возрастает с увеличением первоначальной разности полярностей. Согласно правилу полярности, на *гетерополярных адсорбентах* преимущественно адсорбируются полярные вещества из неполярных растворителей, а на *гомополярных адсорбентах* – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.

Правило Траубе – в области низких концентраций адсорбатов при переходе от предыдущего члена гомологического ряда к последующему *адсорбция* веществ на поверхности твердого *адсорбента* при постоянной концентрации увеличивается в 1,5 раза. Математически правило Траубе записывается в виде:

$$\left(\frac{a_{i+1}}{a_i} \right)_c = 1,5 ,$$

где *i* – число атомов углерода в молекуле адсорбата.

Разделяющая поверхность – геометрическая поверхность, расположенная параллельно *границе раздела* или разрыва фаз в межфазном *поверхностном слое*.

Степень заполнения θ – величина, характеризующая полноту заполнения поверхности адсорбента, численно равная отношению *величины адсорбции (a)* к *емкости плотноупакованного монослоя межфазной поверхности (a_m)*: $\theta = a/a_m$.

Теплота адсорбции – количество теплоты, которое выделяется или поглощается при переходе *адсорбата* из объемной фазы *гетерогенной системы* в *адсорбционный объем межфазной поверхности*.

Теплота адсорбции дифференциальная ($\Delta_a H(\theta)$) – количество теплоты, выделяющееся (поглощающееся) при *адсорбции* одного моль *адсорбата* на бесконечно большом количестве *адсорбента* при условии постоянства *степени заполнения* поверхности.

Теплота адсорбции изостерическая $\Delta_{ist} H(\theta)$ – теплота адсорбции, которая по физическому смыслу совпадает с *дифференциальной теплотой адсорбции*



($\Delta_a H(\theta)$) и определяется по экспериментальным *изостерам адсорбции* с использованием соотношения:

$$\Delta_{\text{ist}} H(\theta) = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_a = R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \frac{1}{T}} \right)_a.$$

В процессах *адсорбции* из растворов изостерические и дифференциальные теплоты адсорбции одинаковы. При адсорбции газов указанные величины различаются на величину *работы расширения* RT :

$$\Delta_a H(\theta) = \Delta_{\text{ist}} H(\theta) + RT.$$

Теплота адсорбции интегральная ($Q_a(\theta)$) – количество теплоты, выделяющееся (поглощающееся) при *адсорбции* данного количества *адсорбата* на единице массы *адсорбента* или площади его *межфазной поверхности*.

Теория Арановича – термодинамически корректная теория процессов *полимолекулярной адсорбции* на поверхности твердых *адсорбентов*. Теория рассматривает *межфазную поверхность* как энергетически однородную правильную плоскую двухмерную решетку, а *поверхностный слой* – как трехмерную адсорбционную фазу, которая образуется за счет межмолекулярных взаимодействий *адсорбат–адсорбент* и различных видов взаимодействий *адсорбат–адсорбат*, в том числе взаимодействия *адсорбата* с вакансиями *адсорбционного объема*. В теории Арановича использован ряд допущений, принятых в других теориях адсорбции, в частности, *теории БЭТ*.

Теория БЭТ – теория, разработанная С. Брунауэром, П. Эмметом и Е. Теллером, которая описывает закономерности *полимолекулярной адсорбции* на поверхности твердых *адсорбентов* и базируется на следующих положениях:

- адсорбционные взаимодействия в *поверхностном слое* действуют на больших расстояниях и не обладают свойством насыщаемости;
- *мономолекулярный адсорбционный слой* формируется в результате межмолекулярных взаимодействий молекул *адсорбата* с *активными* центрами *межфазной поверхности*, которая является энергетически однородной;
- энергия межмолекулярных взаимодействий *адсорбат–адсорбент* отвечает определенному значению *теплоты адсорбции* в монослое, которая не зависит от *степени заполнения* поверхности;
- полимолекулярный адсорбционный слой образуется в результате конденсации молекул *адсорбата* в *адсорбционном объеме* *межфазной поверхности*, причем молекулы предыдущего слоя представляют собой возможные центры адсорбции последующего слоя *адсорбата*;
- энергия адсорбционных взаимодействий в полимолекулярном слое численно равна теплоте конденсации паров *адсорбата*;
- формирование последующих адсорбционных слоев возможно при незавершенном заполнении предыдущих, в том числе и первого мономолекулярного слоя *адсорбата* на *межфазной поверхности*.

Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) – теория, описываю-



щая термодинамические закономерности процессов *адсорбции* газов и паров на *пористых адсорбентах*. В основу теории положены следующие допущения:

- процесс адсорбции паров протекает по механизму объемного заполнения пористого пространства твердого адсорбента, характеризующегося непрерывным энергетически неоднородным адсорбционным полем, обусловленным межмолекулярными взаимодействиями *в адсорбционном объеме*;

- *адсорбат* в микропорах твердого тела находится в состоянии, аналогичном состоянию жидкости при высоких давлениях;

- адсорбционный объем *межфазной поверхности* совпадает с объемом микропор твердого адсорбента. Все молекулы адсорбата, находящиеся в адсорбционном объеме, являются адсорбированными. *Предельная величина адсорбции* отвечают полному заполнению пористого пространства твердого адсорбента жидким адсорбатом;

- основной термодинамической характеристикой адсорбционных *равновесий* является *адсорбционный потенциал*, физический смысл которого не отличается от адсорбционного потенциала *теории М. Поляни*;

- *характеристическая кривая* твердого адсорбента обладает свойством *температурной инвариантности*;

- характеристические кривые процессов адсорбции веществ различной химической природы на *микропористом* адсорбенте данного типа подобны.

Теория Поляни потенциальная – теория *полимолекулярной адсорбции*, построенная на следующих допущениях:

- процесс *адсорбции* протекает по механизму конденсации паров *адсорбата* в потенциальном поле поверхности химически инертного энергетически неоднородного твердого *адсорбента*;

- в приповерхностном слое твердого адсорбента существует *адсорбционный объем* – особая область пространства, энергетические свойства которого отличаются от энергии объемной фазы;

- все молекулы адсорбата, находящиеся в адсорбционном объеме, являются адсорбированными;

- адсорбат связывается в адсорбционном объеме *межфазной поверхности* за счет дисперсионных взаимодействий, энергия которых не зависит от температуры и обладает свойствами адитивности и ненасыщаемости, что способствует формированию на поверхности адсорбента полимолекулярных слоев адсорбата;

- адсорбат в адсорбционном объеме межфазной поверхности находится в жидком состоянии.

Уравнение Арановича – уравнение изотермы, основанное на использовании решеточной модели *полимолекулярной адсорбции*:

$$a = a_m \frac{bP/P_s}{\sqrt{1 - P/P_s} \left(1 + bP/P_s\right)},$$

где a_m – емкость плотноупакованного мономолекулярного адсорбционного



слоя; P_s – давление насыщенного пара адсорбата при заданной температуре; b – константа адсорбционного равновесия, или адсорбционный коэффициент, зависящий от энергии связи адсорбата с активными центрами межфазной поверхности и от молярных объемов адсорбата в жидком и парообразном состоянии.

Уравнение БЭТ – уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции теории БЭТ. Зависимость величины адсорбции (a) одного вещества от его давления (P) в объемной фазе имеет вид:

$$a = a_m \frac{C P / P_s}{\left(1 - P / P_s\right) \left(1 + (C - 1) P / P_s\right)},$$

где a_m – емкость плотноупакованного мономолекулярного адсорбционного слоя; C – константа адсорбционного равновесия; P_s – давление насыщенного пара адсорбата при заданной температуре.

Уравнение Генри – изотерма, описывающая адсорбцию в области низких давлений или концентраций адсорбата:

$$a = H P,$$

где H – адсорбционная константа Генри.

Уравнение Гиббса – уравнение, характеризующее процесс адсорбции. В общем виде:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i,$$

где σ – поверхностное натяжение на межфазной поверхности; Γ_i – избыточная адсорбция; μ_i – химический потенциал i -го компонента.

Для двухфазной двухкомпонентной системы уравнение Гиббса можно преобразовать в зависимости от условий, при которых протекает адсорбция:

– при адсорбции газообразных веществ на твердых поверхностях

$$\Gamma = - \frac{P}{RT} \frac{d\sigma}{dP};$$

– молекулярной адсорбции из растворов

$$\Gamma = - \frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da};$$

– адсорбции электролитов

$$\Gamma = - \frac{a_{\pm}^{\nu}}{(\nu_+ + \nu_-) RT} \frac{d\sigma}{da_{\pm}^{\nu}};$$

– адсорбции из идеальных и предельно разбавленных растворов неэлектролитов и электролитов

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \text{ и } \Gamma = - \frac{c_{\pm}^{\nu}}{(\nu_+ + \nu_-) RT} \frac{d\sigma}{dc_{\pm}^{\nu}},$$

где P , a , c , – равновесные давление, активность и концентрация адсорбата в объемной фазе; a_{\pm} , c_{\pm} – средние ионные активность и концентрация электролита; ν_+ и ν_- – число катионов и анионов, образующихся при диссоциации



электролита, $v=(v_+ + v_-)$.

Уравнение Дубинина-Радushкевича – уравнение теории объемного заполнения микропор при показателе степени $n = 2$, т.е. для микропористого адсорбента.

Уравнение Ленгмюра – уравнение изотермы, описывающее мономолекулярную адсорбцию на поверхности, близкой к идеальной. Зависимость величины адсорбции (a) одного вещества от его давления (P) или концентрации (C) в объемной фазе имеет вид:

$$a = a_m \frac{bP}{1+bP} \text{ или } a = a_m \frac{bc}{1+bc},$$

где a_m – емкость плотноупакованного мономолекулярного адсорбционного слоя; b – адсорбционный коэффициент.

Уравнение может быть записано через степень заполнения поверхности θ :

$$\theta = a_m \frac{bP}{1+bP} \text{ или } \theta = a_m \frac{bc}{1+bc}.$$

Уравнение изотермы адсорбции i -го компонента из смеси n адсорбатов при конкурентной адсорбции в идеальных адсорбционных слоях имеет вид:

$$a_i = a_m \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i P_i} \text{ или } a_i = a_m \frac{b_i c_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i c_i}.$$

Уравнение теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) – уравнение изотермы, описывающее закономерности процессов адсорбции газов и паров на пористых адсорбентах:

$$a = \frac{V_n}{V_m} \exp \left[- \left(\frac{RT}{E} \right)^n \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^n \right] \text{ или } a = a_m \exp \left[- \left(\frac{RT}{E} \right)^n \left(\ln \frac{P_s}{P} \right)^n \right],$$

где $V_n = V_m \cdot a_m$ – объем пористого пространства; V_m – молярный объем жидкого адсорбата; a_m – емкость плотноупакованного мономолекулярного адсорбционного слоя; $E = \beta E_0$ – характеристическая энергия адсорбции; E_0 – характеристическая энергия адсорбции для стандартного адсорбата; P_s – давление насыщенного пара адсорбата при заданной температуре.

Значение параметра n определяется структурой пористого пространства твердого адсорбента. Для мезопористых адсорбентов $n=1$, для микропористых – $n=2$, а для цеолитов – $n=3$. Возможны также и дробные значения параметра n , что чаще всего связано с бипористой структурой реальных адсорбентов.

Уравнение Шишковского – уравнение зависимости поверхностного натяжения (σ) водных растворов от концентрации ПАВ (c), обладающих высокой поверхностной активностью:

$$\sigma_0 - \sigma = B \ln(1 + Ac),$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя, A и B – эмпирические константы.

Установлено, что константа B связана с предельной адсорбцией растворен-



ного вещества (a_m): $B = a_m RT$, а константа A численно равна адсорбционному коэффициенту уравнения Ленгмюра: $A = b$.

Условная емкость обмена – число г-экв ионов, поглощенных единицей массы ионита при заданных значениях pH, концентрации и составе раствора.

Энергетически однородная поверхность – поверхность адсорбента, на которой энергия связи адсорбата с активными центрами при любой степени заполнения адсорбционного объема постоянна, и интегральные теплоты адсорбции линейно возрастают, а дифференциальные теплоты не изменяются с ростом величины адсорбции. Примером энергетически однородной поверхности является поверхность жидкости.

Энергетически неоднородная поверхность – поверхность адсорбента, на которой адсорбционные свойства различных активных центров отличаются: с ростом теплоты адсорбции адсорбционная способность центров возрастает и интегральные и дифференциальные теплоты адсорбции сложным образом зависят от количества адсорбированного вещества. Поверхности твердых адсорбентов в большинстве случаев относятся к энергетически неоднородным. **Химическая неоднородность** определяется неоднородным химическим составом активных центров, в результате чего в поверхностном слое возникают состояния адсорбата, отличающиеся по типу и энергии адсорбционной связи. **Структурная неоднородность** связана с наличием дефектов структуры активных центров поверхности: изломов, дислокаций, дефектов кристаллической решетки. **Геометрическая неоднородность** вызвана возможностью образования адсорбционных связей различной природы.

Характеристическая кривая адсорбента – зависимость адсорбционного потенциала (ϵ) от адсорбционного объема (V_a), которая отражает особенности изменения адсорбционной способности адсорбента с ростом равновесного давления адсорбата в объемной фазе.

Хемосорбция – процесс, в котором адсорбат вступает в химическую связь с активными центрами адсорбента с энергией взаимодействия, составляющей 40÷400 кДж/моль. При этом на межфазной поверхности возникают устойчивые двумерные соединения, а также происходит перестройка поверхностных слоев с образованием упорядоченных структур в виде локализованных мономолекулярных адсорбционных слоев. Силы взаимодействия обладают свойствами насыщенности и специфичности. Хемосорбция может протекать как обратимо, так и необратимо, быть как активированной, так и неактивированной.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Аксиома реологии первая – при всестороннем равномерном (изотропном) сжатии все материальные системы ведут себя одинаково – как идеальные упругие тела.

Аксиома реологии вторая – любая материальная система обладает всеми



реологическими свойствами (*вязкость, упругость, пластичность, прочность*).

Амфотерные полиэлектролиты – см. *полиамфолиты*.

Анизометричность (anisos – неравный) – мера отклонения формы частиц от шарообразной, сферической.

Анизометричные частицы – частицы несферической формы (эллипсоиды, палочки, пластинки).

Вискозиметрическая константа Хаггинса (K') – коэффициент в *уравнении Хаггинса* характеризующий взаимодействия макромолекул в системе полимер–растворитель. Во взаимодействующих с ВМС («хороших») растворителях, значение константы Хаггинса составляет $0,2 \div 0,3$, в случае низкого сродства растворителя и полимера, т.е. в «плохих» растворителях – $K' > 0,5$.

Вискозиметрия – экспериментальный метод определения *вязкости* жидкообразных систем с помощью *вискозиметров* (капиллярных, шариковых, ротационных).

Время релаксации напряжения (τ_p) – промежуток времени, в течение которого при сохранении статической *деформации* сопротивление нагрузке уменьшается в e раз.

Вязкость, динамическая вязкость (η) – внутреннее трение между слоями данного вещества (жидкости или газа), движущимися относительно друг друга. Вязкость можно также охарактеризовать, исходя из *закона Ньютона*, как силу трения, возникающую при *течении* между слоями с площадью, равной единице и при градиенте скорости, равном единице. Вязкость характеризует все виды сопротивления течению тела и однозначно определяет реологические свойства *идеальных жидкостей*.

Вязкость относительная ($\eta_{\text{отн}}$) – равна отношению *динамической вязкости дисперсной системы (η)* к вязкости *дисперсионной среды (η_0)*.

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}.$$

С учетом относительной вязкости *уравнение Эйнштейна* примет вид:

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + \alpha\phi,$$

где α – коэффициент, связанный с формой частиц дисперсной фазы.

Вязкость приведенная ($\eta_{\text{прив}}$) – величина, равная отношению *удельной вязкости дисперсной системы ($\eta_{\text{уд}}$)* к концентрации *дисперсной фазы (c)*:

$$\eta_{\text{прив}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \text{ или } \eta_{\text{прив}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c},$$

где η и η_0 – вязкость дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Вязкость удельная ($\eta_{\text{уд}}$) – величина, равная изменению *вязкости дисперсной системы ($\eta - \eta_0$)* к вязкости *дисперсионной среды (η_0)*.



$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}.$$

С учетом удельной вязкости уравнение Эйнштейна примет вид:

$$\eta_{\text{уд}} = \alpha \phi,$$

где α – коэффициент, связанный с формой частиц дисперсной фазы.

Вязкость характеристическая ($[\eta]$) – величина, определяемая экстраполяцией зависимости *приведенной вязкости* от концентрации раствора полимера ($\eta_{\text{прив}} = f(c)$) к нулевому значению концентрации и учитывающая прирост *вязкости* раствора, связанный с наличием и вращением макрочастиц.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\eta_{\text{прив}} \right).$$

Характеристическая вязкость может служить мерой потерь энергии, расходуемой на трение изолированных макромолекул о растворитель при их вращении в потоке жидкости с градиентом скорости, отличным от нуля.

Вязкость эффективная (структурная) ($\eta_{\text{эф}}$) – часть *вязкости структурированных жидкостей*, которая характеризует добавочное сопротивление течению жидкости со стороны сеткообразных *структур* и зависит от *напряжения сдвига*.

Гели (gelo – застываю) – *структурированные дисперсные системы* с жидкой *дисперсионной средой*, в которых частицы *дисперсной фазы* формируют пространственную структурную сетку.

Градиент скорости течения (du/dx) – производная скорости *течения* (u) по координате (x), нормальной к потоку.

Гистерезис вязкости температурный – различие значений *вязкости*, определенных при различных температурах в ходе нагревания, и величин вязкости, измеренных при охлаждении системы при тех же температурах, в связи с тем, что скорость разрушения *структуры* при нагревании и скорость ее формирования при охлаждении системы отличаются.

Деформация (deformatio – искажение) – изменение формы и размеров тела под действием внешних сил: при изменении температуры, влажности, фазовых превращениях и других воздействиях, вызывающих изменение положения частиц тела. Они приводят к возникновению напряжений, при увеличении которых деформация может закончиться разрушением тела. Поэтому деформацию можно рассматривать также как относительное смещение точек системы, при котором не нарушается ее сплошность.

Деформация высокоэластическая – вид *деформации* полимеров, связанный со способностью макромолекул изменять конформацию в результате внутримолекулярного теплового движения или вследствие действия внешних сил и характеризующийся большей величиной по сравнению с *упругой деформацией* твердых тел при относительно малом сопротивлении деформированию. При



растяжении гибкие цепи свернутых макромолекул распрямляются, и образец полимера удлиняется, что сопровождается ориентацией и перемещением звеньев гибких цепей. Скорость развития деформации под действием внешних сил непостоянна и изменяется от максимальной величины в начальный момент до нулевого значения. После снятия нагрузки цепи снова изгибаются и обратимо сокращаются.

Деформация изгиба – вид *деформации*, при котором нарушается прямолинейность главной оси тела, например стержня. При этом одна сторона стержня подвергается растяжению и становится выпуклой, а другая – сжатию и становится вогнутой. Внутри изгибаемого тела расположен слой, не испытывающий ни растяжения, ни сжатия, называемый нейтральным.

Деформация кручения – вид *деформации*, при котором к телу приложен крутящий момент, вызванный парой параллельных и противоположно направленных сил, которые действуют в плоскости, перпендикулярной оси тела. При кручении отдельные слои тела, как и при сдвиге, остаются параллельными, но поворачиваются друг относительно друга на некоторый угол.

Деформация остаточная – вид *необратимой деформации*, при которой изменения в системе остаются и после снятия нагрузки. Такая деформация связана с перемещением атомов, молекул или их групп на расстояния большие, чем размеры самих молекул, вплоть до разрыва межмолекулярных или межатомных связей, что приводит к значительным изменениям *структуры*, формы и свойств материалов.

Деформация пластическая – *остаточная деформация*, при которой не происходит разрушения тела. Пластическую деформацию можно рассматривать как вязкое *течение*.

Деформация растяжения – простейший вид *деформации*, которая возникает, когда внешнее напряжение прикладывается продольно от тела, то есть соосно или параллельно точкам крепления тела. Одновременно с растяжением изменяется площадь поперечного сечения тела.

Деформация сдвига – вид *деформации*, при котором нагрузка прикладывается параллельно основанию тела. В ходе деформации сдвига одна плоскость тела смещается в пространстве относительно другой, при этом объем тела не меняется.

Деформация сжатия – простейший вид *деформации*, которая возникает, когда *внешнее напряжение* прикладывается соосно по направлению к телу. Сдавливание объекта с двух сторон приводит к уменьшению его длины и одновременно упрочнению.

Деформация упругая – вид *обратимой деформации*, при которой *структура* твердого тела полностью восстанавливается после снятия нагрузки (*внешнего напряжения*). Эта деформация сопровождается незначительным изменением



ем средних межатомных и межмолекулярных расстояний и деформацией валентных углов.

Дилатансия – явление уменьшения плотности *структуры* при ее деформации под действием приложенных напряжений.

Жидкости дилатантные – *неньютоновские жидкости*, вязкость которых увеличивается с увеличением *напряжения* и скорости сдвига.

Жидкости неньютоновские – *структурированные жидкости*, течение которых не описывается *уравнением Ньютона*, их вязкость зависит от *напряжения сдвига*. Вязкость структурированных жидкостей можно рассматривать как сумму вязкости, обусловленной ньютоновским течением *неструктурированной жидкости* (η_{\min}), и *эффективной вязкости*: $\eta = \eta_{\min} + \eta_{\text{эф}}$.

Жидкости ньютоновские – *неструктурированные жидкости*, течение которых описывается *уравнением Ньютона*, их вязкость не зависит от *напряжения сдвига*.

Жидкости псевдопластические – *неньютоновские жидкости*, вязкость которых уменьшается с увеличением *напряжения* и скорости сдвига.

Жидкость идеально вязкая – жидкость, которая течет в соответствии с *законом Ньютона*. Идеальные жидкости текут при очень малых *внешних нагрузках* до тех пор, пока они действуют.

Закон Гука – *деформация* (γ) в *упругом теле* пропорциональна *напряжению сдвига P* (см. *уравнение Гука*).

Закон Ньютона – 1) при ламинарном *течении* жидкости с *вязкостью* (η) через сечение площадью (S) сила вязкостного сопротивления (F) пропорциональна градиенту скорости течения (du/dx); 2) *напряжение сдвига (P)* пропорционально скорости *деформации* (dy/dt) (см. *уравнение Ньютона*).

Закон Пуазейля – при ламинарном *течении* несжимаемой жидкости по капилляру объемная скорость ее течения прямо пропорциональна перепаду давления на концах капилляра на единицу его длины (см. *уравнение Пуазейля*).

Изоэлектрическая точка – значение pH, при котором молекула *полиамфолита* становится в целом электронейтральной, когда количество ионизированных основных групп равно количеству ионизированных кислотных групп. При этом число как тех, так и других групп минимально.

Коагуляционные структуры – обратимые, легко разрушающиеся *структуры*, которые образуются в результате *дальнего* межмолекулярного *взаимодействия* частиц на расстояниях порядка 100 Å, т.е. за счет сил Ван-дер-Ваальса. При этом формируются рыхлые каркасы из частиц *дисперсной фазы* за счет существования между ними тонких сольватных оболочек *дисперсионной среды*. Тела с такими структурами обладают небольшой *прочностью* и ярко выраженной *пластичностью*.

Конденсационно-кристаллизационные структуры – необратимые



структуры, которые образуются при непосредственном химическом взаимодействии частиц дисперсной фазы с образованием жесткой объемной структуры. Их наличие придает телам *прочность, хрупкость и упругость*. Если частицы аморфны, образующиеся структуры принято называть **конденсационными**, а если частицы кристаллические, структуры называются **кристаллизационными**.

Коэффициент уравнения Эйнштейна (α) – коэффициент, связанный с формой частиц *дисперсной фазы*: для сферических частиц $\alpha = 2,5$. Как правило, для частиц несферической формы $\alpha > 2,5$, а для растворов ВМС коэффициент α достигает значений $100 \div 300$. Изменение значения α может быть обусловлено взаимным столкновением частиц и местной турбулизацией текущей жидкости, вызванной повышенным сопротивлением движению несферической частицы.

Кривые течения – см. *реологические кривые*.

Модуль Юнга (модуль сдвига, модуль упругости) – коэффициент пропорциональности в *уравнении закона Гука*, количественно отражающий упругие свойства материала.

Набухание – процесс раздвижения элементов *структуры* полимера или геля *дисперсионной средой* (растворителем) и заполнение ей образовавшихся промежутков. Набухание является процессом, обратным *синерезису*.

Напряжение нормальное – воздействие, оказываемое на тело, когда сила направлена перпендикулярно к его поверхности.

Напряжение сдвига (внешнее) (P) – давление, оказываемое на тело и вызывающее его *деформацию*, которое определяется отношением силы (F) к площади S , на которую она действует: ($P = F/S$).

Напряжение сдвига динамическое предельное ($P_{\text{дин}}$) – нагрузка, при достижении которой *структура* тела полностью распадается до отдельных коллоидных частиц или макромолекул. Начиная с этого момента, система проявляет свойства *неструктурированной ньютоновской жидкости*.

Напряжение сдвига статическое предельное ($P_{\text{ст}}$) – нагрузка, при достижении которой *структура* тела раскалывается на отдельные участки и наблюдается *деформация сдвига*.

Напряжение тангенциальное – воздействие, оказываемое на тело, когда сила направлена по касательной к его поверхности.

Объемная доля дисперсной фазы (ϕ) – концентрация *дисперсной фазы*, равная отношению объема *дисперсной фазы* ($V_{\text{д.ф.}}$) к объему *дисперсной системы* ($V_{\text{д.с.}}$).

Пластичность – свойство твердых тел под действием внешних сил изменять, не разрушаясь, свою форму и размеры и сохранять *остаточные деформации* после устранения этих сил.

Ползучесть – медленное *вязкопластическое течение* тела, которое проис-



ходит фактически при неразрушенной *структуре*, т.е. она успевает обратимо восстановиться. Однако процесс разрушения и восстановления контактов имеет направленность. В этом случае наблюдаются небольшие *деформации*, а *вязкость* в системе практически не изменяется и имеет высокие значения.

Полиамфолиты (амфотерные полиэлектролиты) – *полиэлектролиты*, одновременно содержащие и кислотные, и основные группы.

Полиэлектролиты (высокомолекулярные электролиты) – ВМС, которые содержат способные к электролитической диссоциации в полярных растворителях ионогенные группы. Ионогенные группы полиэлектролитов могут иметь как кислотный, так и основной характер.

Правило аддитивности вязкости – теоретическое положение, предполагающее, что *вязкость* раствора ВМС с мольными долями *компонентов* (x_1) и (x_2) величина аддитивная, учитывающая вклад вязкости как растворителя (η_1), так и полимера (η_2):

$$\eta_{p-p} = \eta_1 x_1 + \eta_2 x_2.$$

Экспериментально установлено, что даже для идеальных растворов низкомолекулярных веществ правило аддитивности вязкости не выполняется.

Предел текучести (P_T) – *напряжение*, необходимое для разрушения *структуры* тела. Предел текучести характеризует *прочность* тела.

Прочность – сопротивление тела *деформации* и разрушению.

Реологические кривые (кривые течения) – графические зависимости *относительной деформации* ($\gamma = f(P)$) или скорости деформации ($d\gamma/d\tau = f(P)$) от *напряжения сдвига*.

Реология (rheos – течение, logos – учение) – наука о *деформациях* и *течении* материальных тел под действием *внешних напряжений*.

Реопексия – явление возрастания *прочности структуры* со временем при механическом воздействии. Реопексия противоположна *тиксотропии коагуляционных структур*.

Сдвиг относительный (γ) – количественная характеристика *деформации* сдвига под действием *тангенциального напряжения* (P). Относительный сдвиг равен тангенсу угла сдвига при условии, что основание деформируемого тела неподвижно закреплено.

Синерезис (synáiresis – сжатие, уменьшение) – явление самопроизвольного уменьшения размеров *геля* или *студня* за счет выделения жидкой среды, содержащейся в *коагуляционной структуре*.

Системы бингамовские – *твердообразные тела*, имеющие *предел текучести*, поведение которых описывается *уравнением Бингама*.

Системы небингамовские – *твердообразные тела*, имеющие *предел текучести*, поведение которых не описывается *уравнением Бингама*.



Системы нестационарные – *дисперсные системы*, реологические свойства которых изменяются во времени, т.е. при хранении.

Системы стационарные – *дисперсные системы*, реологические свойства которых не изменяются во времени, т.е. при хранении.

Системы структурированные – системы, в которых происходит образование пространственной структурной сетки из частиц *дисперсной фазы* в результате *коагуляции коллоидных растворов* или из макромолекул в концентрированных растворах ВМС в результате межмолекулярного взаимодействия.

Скорость течения системы (u) – определяется отношением величины *относительного сдвига γ* к интервалу времени, в течение которого происходит этот сдвиг (τ), ($u = \gamma / \tau$). Скорость *течения* изменяется в зависимости от расстояния между смещающимися слоями или высоты, на протяжении которой происходит смещение.

Старение (созревание) – постепенное упрочнение *структуры* во времени, которое проявляется в ее сжатии и высвобождении части жидкости из пространственной сетки *структурированной дисперсионной системы*.

Структура тела – взаимное расположение составных частей тела (атомов, молекул, мелких частиц) в виде пространственной сетки, возникающей в результате их взаимодействия.

Структурообразование – образование пространственной структурной сетки из частиц *дисперсной фазы* в процессе *коагуляции дисперсных систем* или из молекул полимеров в результате их взаимодействия, агрегации, сцепления и т.д.

Структуры смешанного типа – системы, в которых в первый период *структурообразования* преобладают коагуляционные контакты. Постепенно эти связи между частицами упрочняются, и происходит переход к *конденсационно-кристаллизационной структуре*.

Студни – *структурированные* гомогенные растворы ВМС, каркас в которых сформирован молекулами полимера.

Сухое трение – трение между поверхностями контактирующих тел при отсутствии каких-либо дополнительных слоев (смазки), характеризующее наличием значительной силы трения покоя.

Тела жидкообразные – тела, текущие под воздействием любого внешнего напряжения. У подобных тел отсутствует *предел текучести*, т.е. $P_T = 0$.

Тела твёрдообразные – тела, для разрушения *структуры* которых и их *течения* необходимо приложить *напряжение*, превышающее *предел текучести*, т.е. $P_T > 0$.

Текучесть (T) – величина, обратная *вязкости*, которая характеризует подвижность *жидкообразных тел*.

Течение – вид *деформации*, при котором величина деформации непрерыв-



но увеличивается под действием постоянного давления.

Тиксотропия (thixis – прикосновение, trope – поворот, изменение) – способность системы к произвольному восстановлению *структуры* во времени после ее механического разрушения.

Удлинение абсолютное – количественная характеристика величины *деформации* одномерного *растяжения* и *сжатия*, равная разности между длиной тела до (l_0) и после растяжения (l).

Удлинение относительное (γ) – количественная характеристика величины *деформации* одномерного *растяжения* и *сжатия*, равная отношению величины абсолютного удлинения к длине тела до растяжения.

Уравнение Ванда – показывает зависимость *динамической вязкости дисперсной системы* (η) от *объемной доли дисперсной фазы* (ϕ) при вязкости *дисперсионной среды* (η_0) с учетом взаимодействия гидродинамических потоков, вызванных движением несферических коллоидных частиц и их столкновений:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\phi + 7,349\phi^2).$$

Уравнение Гука – отражает связь *относительной деформации* (γ) и *напряжения сдвига* (P) в упругом теле.

$$\gamma = P/E \text{ или } P = E \gamma,$$

где E – модуль Юнга.

Уравнение Куна – показывает зависимость *динамической вязкости дисперсной системы* η с частицами, имеющими форму эллипсоида с размерами (l) и (d) ($l/d = f$), от *объемной доли дисперсной фазы* (ϕ) при вязкости *дисперсионной среды* (η_0):

$$\eta = \eta_0 \left[1 + \left(2,5 + \frac{1}{16} f^2 \right) \phi \right].$$

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка – уравнение, отражающее зависимость *характеристической вязкости* ($[\eta]$) от молекулярной массы полимеров (M) с гибкими цепями, которые могут сворачиваться в клубок:

$$[\eta] = KM^a,$$

где – K и a – постоянные для полимеров одного полимергомологического ряда и растворителя величины при определенной температуре.

K – определяется по значению молекулярной массы низкомолекулярных членов полимергомологического ряда; a – отражает форму и степень свертывания молекул полимера и гибкость цепи.

Уравнение Ньютона – уравнение, отражающее содержание *закона Ньютона*.

$$F = \eta S \frac{du}{dx} \text{ или } P = \eta \frac{d\gamma}{d\tau},$$

где F – сила вязкостного сопротивления; η – *вязкость* жидкости; S – площадь



сечения; du/dx – градиент скорости (u) течения; P – внешнее напряжение сдвига; $dy/d\tau$ – скорость деформации.

Уравнение Оствальда-Вейля – эмпирическое уравнение, которое описывает связь между скоростью деформации ($dy/d\tau$) и напряжением сдвига (P) для реальных дисперсных систем.

$$P = k \left(\frac{dy}{d\tau} \right)^n,$$

где k и n – постоянные, характеризующие данную систему и определяемые экспериментально.

Уравнение Пуазейля – основное уравнение вискозиметрии:

$$U = \frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4}{8\eta L} \Delta P,$$

где U – объемная скорость течения жидкости; η – вязкость жидкости; V – объем жидкости; τ – время течения; L и r – длина и радиус капилляра вискозиметра; ΔP – разность давлений на концах капилляра.

Уравнение Смолуховского – показывает зависимость динамической вязкости дисперсной системы (η) от объемной доли дисперсной фазы (ϕ) при вязкости дисперсионной среды (η_0) с учетом электровязкостного эффекта:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \phi \left[1 + \frac{1}{\chi \eta_0 r^2} \left(\frac{\varepsilon}{2\pi} \xi \right)^2 \right],$$

где α – коэффициент, зависящий от формы частиц; χ – удельная электропроводность среды; ε – диэлектрическая проницаемость среды; ξ – электрокинетический потенциал.

Уравнение Френкеля – отражает зависимость вязкости (η) от температуры низкомолекулярных жидкостей и жидких разбавленных дисперсных систем:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right),$$

где A – постоянная величина, зависящая от природы жидкости и дисперсной фазы; E – энергия активации вязкого течения.

Уравнение Хаггинса – уравнение, отражающее зависимость приведенной вязкости ($\eta_{\text{прив}}$) от концентрации полимера c , которое учитывает характеристическую вязкость ($[\eta]$):

$$\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} = \eta_{\text{прив}} = [\eta] + K'[\eta]^2 c,$$

где K' – вискозиметрическая константа Хаггинса.

Уравнение Штаудингера – уравнение, отражающее пропорциональную зависимость удельной или приведенной вязкости ($\eta_{\text{уд}}$ или $\eta_{\text{прив}}$) раствора полимера с короткими и жесткими цепями, которые могут сохранять палочкообразную форму, с концентрацией c , от его молекулярной массы (M):



$$\eta_{\text{уд}} = KMc \text{ или } \eta_{\text{прив}} = KM .$$

Уравнение Эйнштейна – показывает зависимость *динамической вязкости дисперсной системы (η)*, являющейся *ньютоновской жидкостью*, от *объемной доли дисперсной фазы ϕ* при вязкости *дисперсионной среды (η_0)*:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \phi),$$

где α – коэффициент, зависящий от формы частиц.

Упругость – свойство тела деформироваться под действием нагрузки и восстанавливать первоначальную форму и размеры после её снятия.

Хрупкость – свойство тела, проявляющееся в отсутствии или малом значении *пластичности*.

Электровязкостный эффект – эффект изменения *вязкости дисперсной системы*, который связан с наличием у коллоидных частиц *двойных электрических слоев*, приводящих к возникновению *электрокинетического потенциала*.

Энергия активации вязкого течения (E) – *работа* которую необходимо затратить для того, чтобы молекулы в системе могли перемещаться друг относительно друга.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М. : Химия, 1989. – 463 с.
2. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1984. – 368 с.
3. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии / С.С. Воюцкий. – М. : Химия, 1975. – 512 с.
4. Улитин, М.В. Поверхностные явления. Адсорбция: учеб. пособие / М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, А.А. Федорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2015. – 204 с.
5. Улитин, М.В. Физико-химические свойства, устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем: учеб. пособие / М.В. Улитин, Д.В. Филиппов, М.В. Лукин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 108 с.
6. Немцева, М.П. Реологические свойства коллоидных систем: учеб. пособие / М.П. Немцева, Д.В. Филиппов, А.А. Федорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 61 с.



Учебное издание

Лефедова Ольга Валентиновна

Немцева Марина Павловна

Вашурин Артур Сергеевич

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ
КУРСОВ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»
И «КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»**

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 15.09. 2017. Формат 60 × 84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 6,28. Тираж 100 экз.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико–технологический университет»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7

