# МИЗИЧЕСКАЯ ИКОЛЛОИДНАЯ ЖИМИЯ

KOHCHEKT JEKUHH

ORANGERANG

ORANGERANGERANG

ORANGERANG

ORANGERANGERANG

ORANGERANG

ORANGERANG

ORANGERANG

ORANGERANG

ORANGERANG

ORANGERANG

ORANGERANG

ORANGERANG

ORANGERANGERANG

ORANGERANGERANG

ORANGERANG

ORANG

Витебск 2008

Митерология, стандартизация и сертификация (деткая промышленность)»

УДК 544 ББК 24.5+24.6 A 50

Физическая и коллоидная химия: конспект лекций для студентов специальности 54 01 01 – 04 «Метрология, стандартизация и сертификация (лёгкая промышленность)» / УО «ВГТУ» ; сост. А.П. Платонов, С.Г. Ковчур. – Витебск : 2008. – 327 с.

Изложены основы физической и коллоидной химии. Конспект лекций составлен в соответствии с базовой и рабочей программами по дисциплине «Физическая и коллоидная химия» для студентов специальности 54 01 01 – 04 дневной и заочной форм обучения.

Одобрено на заседании кафедры химии У О «ВГТУ» 29 мая 2008 г., протокол № 9

Рецензенты: кафедра химии Могилёвского государственного университета продовольствия

доцент Стёпин С.Г. (ВГУ им. П.М. Машерова) доцент Солтовец Г.Н.

Редактор: доцент Соколова Т.Н.

Ответственный за выпуск: Китович Н.В

редакционно-издательским Рекомендовано к опубликованию «ВГТУ»

«9» июня 2008 г., протокол № 4

государственный технологический Учреждение образования «Витебский LHABOOCH TO университет», 2008 г.

Подписано к печати 16.09.08 Формат 60 х 90 1/16. Уч.-изд. лист 22,4 Печать ризографическая. Тираж 163 экз. Заказ № 451. Цена 5000 р.

Отпечатано на ризографе УО «ВГТУ». Лицензия № 02330/0133005 от 1 апреля 2004 г.

210035, Витебск, Московский проспект, 72.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Важность изучения физической и коллоидной химии для инженератехнолога трудно переоценить, по крайней мере, по следующим причинам. Вопервых, изучением этой дисциплины завершается его химический цикл обучения, во-вторых, законы физической и коллоидной химии составляют основу теории большинства технологических процессов, с чем студенты встретятся при изучении специальных разделов на старших курсах и в будущей практической деятельности. Кроме того, практически все современные методы контроля сырья, качества товаров и их экспертизы основаны на физико-химических методах исследования. Наконец, методы защиты окружающей среды и рационального использования природных ресурсов напрямую связаны с физической и коллоидной химией.

Курс состоит из двух основных частей. В первой части рассмотрены основные строении вещества, основы химической термодинамики, термодинамика химического и фазового равновесий, химическая кинетика и катализ, общие положения теории растворов, основы электрохимии. Во второй - поверхностные явления и адсорбция, адгезия и смачтвание, получение и свойства дисперсных систем, их устойчивость и закономерности коагуляции, поверхностно-активные коллоидные вещества И другие отдельные представители дисперсных систем, особенности высокомолекулярных соединений и их растворов.

Физическая химия изучает взаимосвязь физических и химических явлений.

рассматривать Физическую химию онжом как совокупность количественных подходов (преимущественно физических) к изучению и описанию различных химических проблем. Одним из разделов физической можно считать коллоидную химию, изучающую физикохимию высокодисперсных гетерогенных систем и поверхностных явлений. Физическая химия предсказывает и количественно описывает химические эффекты, исходя из определенных моделей и постулатов. При этом она использует три основных метода обобщения теоретических данных: статистический, термодинамический и квантово-механический.

Метод статистической физики рассматривает свойства вещества, состоящего из большого числа частиц (макроскопические свойства), исходя из законов движения и свойств отдельных частиц и их распределения в соответствии с теорией вероятности.

<u>Термодинамический метод</u> позволяет количественно связывать различные свойства вещества («макроскопические» свойства) и рассчитывать одни из этих свойств на основании опытных величин других свойств.

<u>Квантово-механический метод</u> основан на учении о строении и свойствах отдельных атомов и молекул и взаимодействии их между собой. Свойства отдельных атомов и молекул изучаются, главным образом, с помощью экспериментальных оптических методов.

Физическая химия широко и успешно использует такие методы, как рентгенография, оптическая, радио- и масс-спектроскопия, хроматография, измерение дипольных моментов и другие. Тесное сочетание теории и эксперимента в физико-химических исследованиях позволяет решать научные и прикладные задачи в химии и смежных с ней областях науки и техники.

Основными разделами физической химии являются следующие.

- 1. Строение вещества: изучается взаимосвязь между строением атомов, молекул и их физическими и химическими свойствами.
- 2. <u>Химическая термодинамика</u> на основании законов общей термодинамики изучает энергетические балансы химических и физических процессов в различных условиях и направление протекания самопроизвольного процесса. С помощью химической термодинамики выводятся законы химического и фазового равновесий.
- 3. <u>Химическая кинетика и катализ</u> изучает скорость и механизм химических реакций.
- 4. <u>Учение о растворах</u>: рассматриваются природа и структура растворов, важнейшие их свойства и факторы, на них влияющие.
- 5. Электрохимия изучает взаимодействие электрических явлений и химических реакций (электролиз, химические источники электрического тока, свойства растворов электролитов).

Изучение поверхностных явлений и физико-химических свойств высокодисперсных гетерогенных систем выделяется в самостоятельную область, называемую коллоидной химией, основные разделы которой будут рассмотрены отдельно в соответствующих главах.

В развитии физической химии можно выделить четыре основных исторических этапа.

На первом этапе (1752 г. – середина XIX в.) использовались простейшие физические методы для получения количественных закономерностей при изучении химических явлений. Были открыты закон сохранения массы (Ломоносов, Лавуазье, Дальтон), адсорбция газов (Шееле) и адсорбция из растворов (Ловиц), установлены основные закономерности электрохимии (Вольта, Фарадей, Петров).

На втором этапе (середина – конец XIX в.) возникают отдельные направления физической химии: термохимия (Гесс), термодинамика (Карно, Джоуль, Клаузиус), создается теория фазового и химического равновесий (Гиббс), теория растворов (Вант-Гофф, Аррениус, Оствальд), теория химической кинетики (Вант-Гофф, Аррениус), электрохимия (Кольрауш, Нернст).

На третьем этапе (конец XIX в. – начало XX в.) формируются основные разделы физической химии: термодинамика, кинетика, электрохимия.

И, наконец, на четвертом этапе (с начала XX в.) создается квантовомеханический метод (Бор, Шредингер, Планк, Паули, Гейзенберг). Применение этого метода привело к большим успехам в изучении строения атомов и молекул, природы химической связи.

The state of the s

#### ЛЕКЦИЯ 1 СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

#### 1.1. Электрические свойства молекул

Электрические заряды в молекуле могут быть распределены неравномерно (в одной части – положительные, в другой – отрицательные). Это явление называется полярностью молекул.

Система из двух электрических зарядов е<sup>+</sup> и е <sup>-</sup>, равных по величине, но противоположных по знаку и расположенных на некотором расстоянии h один от другого, называется диполем и характеризуется дипольным моментом:

$$\mu = eh \tag{1.1}$$

Величина дипольного момента молекул выражается в международной системе единиц (СИ) в Кл·м, за единицу берётся величина, равная ≈ 10<sup>-29</sup> Кл·м. Внесистемная единица — Дебай.

$$(1 \text{ Д=3,33564} \cdot 10^{-30} \text{ Кл·м})$$

Образование диполя, т.е. поляризация молекулы, может происходить как под действием наложенного внешнего электрического поля, так и за счёт взаимодействия собственных электрических полей атомов, ионов, или молекул.

В общем случае поляризация какого — либо вещества состоит из электронной поляризации  $P_3$  — (смещение электронов относительно ядра атома); атомной поляризации —  $P_a$  (смещение атомов, образующих молекулу) и ориентационной поляризации —  $P_o$  (ориентация самих молекул в пространстве). Электронная и атомная поляризации обычно объединяются под названием деформационной поляризации ( $P_n = P_3 + P_a$ ), т.к. обе они вызывают деформацию молекул.

Величина, характеризующая способность молекул, атомов или ионов к деформации, отнесённая к единице напряжения внешнего поля, называется их поляризуемостью (обозначается  $\alpha$ ).

Электронная поляризация тем больше, чем больше приложенное электрическое поле и больше для электронов, более слабо связанных с ядром.

Атомная поляризация увеличивает поляризацию полярной молекулы (или даже может уменьшать её в сложных молекулах) или может возбуждать (индуцировать) полярность неполярной, но способной к поляризации молекулы.

Оба вида поляризации не зависят от температуры.

Ориентационная поляризация может осуществляться только для полярных молекул. С увеличением температуры она уменьшается, так как тепловое движение молекул препятствует их ориентации.

Для неполярных диэлектриков поляризуемость Р рассчитывается по формуле Клаузиуса - Моссоти:

$$P_{\mathcal{A}} = P_{3} + P_{A} = \frac{\mathcal{E} - 1}{\mathcal{E} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha$$
 (1.2)

а для полярных (диэлектриков)

$$P = P_{\pi} + P_{o} = \frac{\mathcal{E} - 1}{\mathcal{E} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \left( \alpha + \left( \frac{\mu^{2}_{0}}{3KT} \right) \right), \tag{1.3}$$

где  $\mathcal{E}$  - диэлектрическая постоянная

М - молекулярная масса

 $\rho$  - плотность

ho - плотность  $N_A$  -число Авогадро (6,02  $\cdot 10^{26}$  кмоль  $\cdot 1$  в системе СИ). К- постоянная Больцмана =  $\frac{R}{N_A}$   $\mu$  - дипольный момент молекулы

α - коэффициент поляризуемости вещества.

Эта формула позволяет определить величины α и μ по известным значениям  $\mathcal{E}$ , M,  $\rho$  для вещества.

Особенно интересной является поляризация молекул, атомов и ионов под влиянием переменного электрического поля, в частности под влиянием электромагнитных колебаний с частотой порядка 10<sup>15</sup> кол/сек, т.е. видимого света. С такой частотой молекулы и атомы колебаться не могут и поляризация определяется только электронной поляризацией, т.е. в уравнении: P=P<sub>3</sub>+Pa+Po последних двух членов не будет.

Величина Р=Рэ является в этом случае важной молекулярной постоянной, характеризующей поляризуемость всех электронов молекулы. Её называют молярной рефракцией и обозначают R<sub>m</sub>.

Согласно соотношению Максвелла для неполярных диэлектриков

$$\varepsilon = n_{\infty}^2 \quad , \tag{1.4}$$

 $n_{\infty}$  - показатель преломления при бесконечно большой длине волны. где

Соответственно, молярная рефракция может быть рассчитана по уравнению Лоренца - Лорентца:

$$R_{m} = \frac{n_{\infty}^{2} - 1}{n_{m}^{2} + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha . \tag{1.5}$$

Чтобы избежать ошибок, связанных с отличием п от п∞, (для неполярных веществ  $n^2 \approx \mathcal{E}$ ; для полярных веществ  $\mathcal{E} > n^2$ ). Например, для воды  $n^2 \approx 1,75$  и  $\mathcal{E} = 81$ , все коэффициенты преломления замеряют при одной стандартной длине волны, (соответствующей жёлтой линии натрия в спектре, обозначаемой символом Д, т.е.  $\lambda_{\pi} = 5893 \,\mathrm{A}^{\circ}$ ). Тогда

$$R_{m} = \frac{n^{2} - 1}{n^{2} + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_{A} \alpha_{3} , \qquad (1.6)$$

п - показатель преломления.

Наряду с молярной рефракцией, иногда используют удельную рефракцию - г.

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \text{ cm}^3 / \Gamma$$
 (1.7)

Она обладает свойством аддитивности, т.е. рефракция смеси равна сумме удельных рефракций составляющих смесь веществ, взятых в процентных (массовых) соотношениях, т.е.  $r_{AB}\cdot 100=r_{A}\cdot X+r_{B}(100-X)$ .

 $R_{\rm m}$  – имеет, как видно из уравнения, размерность объёма и определяет объём всех молекул в моле вещества.

 $R_m$  – практически не зависит от температуры и является величиной аддитивной, т.е. может рассматриваться как сумма рефракций составных частей молекулы (связей или ионов).

$$R_m = \sum R_a + \sum R_i \quad , \tag{1.8}$$

где  $\sum R_a$  - сумма рефракций атомов, а  $\sum R_i$  - сумма рефракций инкрементов (поправок).

Аддитивность рефракций широко используется для установления предполагаемого строения молекул (особенно органических) — сначала рассчитывают  $R_m$  теоретически по правилу аддитивности для предполагаемой структуры, а затем сравнивают его с найденным экспериментально.

Например, если предположить, что диэтилсульфид  $(C_2H_5)_2S$  имеет следующую структуру:

по величине рефракций атомов:

$$R_M = 4R_C + 10R_H + R_S = 9,672 + 11,000 + 7,690 = 28,26.$$

Экспериментально найденная величина равна 28,54; следовательно, структура предложена правильно.

В общем случае следует отличать полярность молекулы в целом от полярности содержащихся в ней связей.

Для двухатомных молекул эти понятия совпадают. 2-x атомные молекулы, состоящие из одинаковых атомов, будут неполярны и имеют  $\mu=0$ , а состоящие из разных атомов будут в той или иной степени полярны.

В многоатомных молекулах полярность молекулы будет зависеть и от от-

Если нет ни одной полярной связи — молекула неполярна. Одна полярная связь — определяет полярность молекулы. Если же имеется несколько полярных связей — полярность молекулы будет определяться их относительным расположением.

В частности, дипольный момент является величиной векторной и будет определяться суммированием дипольных моментов отдельных связей по правилам сложения векторов. Например,  $\mu = (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2)^{1/2}$ ,

 $m_{X_{-}}$   $m_{X_{-}}$   $m_{X_{-}}$  - проекции векторов дипольных моментов связей на координатные оси.

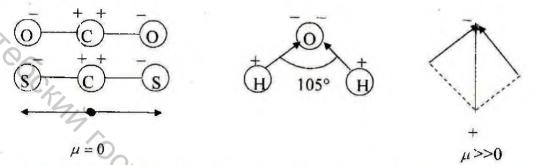


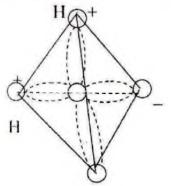
Рис. 1.1. Дипольный момент молекул линейных и угловых молекул Молекулы и связи, обладающие несимметричным распределением электрических зарядов, называются полярными и обладают дипольным моментом, отличным от нуля.

Симметричные молекулы (в частности, молекулы предельных углеводородов) неполярны и их  $\mu$ =0.

Особое место среди полярных веществ занимает вода, как жидкость, обладающая очень высокой полярностью. Это является, например, причиной диссоциации веществ в водных растворах вследствие взаимодействия полярных молекул воды с сильно полярными молекулами электролитов.

Структура молекулы воды может быть представлена в виде тетраэдра, в центре которого находится ядро атома кислорода, а 4 электронных пары образуют электронные облака, вытянутые к вершинам тетраэдра (ещё одна электронная пара образует шаровое электронное облако, расположенное вблизи ядра кислорода, а ядра атомов водорода расположены в двух вершинах тетраэдра).

В результате, у этих вершин образуется небольшой положительный заряд, а у противоположных – отрицательный.



Следует отметить, что значительная полярность молекул воды приводит к их объединению (ассоциации) и фактически структура воды будет гораздо более сложной.

Рис. 1.2. Структура молекулы воды

Ещё в большей степени происходит взаимодействие полярных молекул воды или другого полярного растворителя с ионами. В результате, у иона образуется гидратная (или в общем случае сольватная) оболочка. Этот же процесс приводит к образованию кристаллогидратов.

Величина дипольного момента, как это уже было видно из вышесказанного, может многое сказать о структуре молекулы. Для веществ, имеющих постоянный диполь, величина поляризации Р в уравнении Дебая является линей-

$$P = a + \frac{b}{T}$$
, где  $a = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha$ ;  $a = b = \frac{4}{3}\pi N_A \frac{\mu^2}{3K}$ . (1.9)

ной функцией температуры, т.е.  $P = a + \frac{b}{T}, \text{ где } a = \frac{4}{3}\pi \, N_{+}\alpha \,; \text{ а } b = \frac{4}{3}\pi \, N_{-}\frac{\mu^{2}}{3K}. \tag{1.9}$  Поэтому  $\mu$  легко определяется из графика зависимости  $P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , по  $\lg \beta$ 

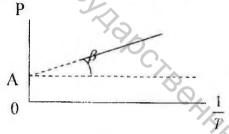


Рис. 1.3. Расчёт дипольного момента по графику  $P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .

Соответственно:  $\mu = 1,34988 \cdot 10^{-30} \sqrt{b}$  м'сек'а (Кл'м).

Определить  $\mu$  можно также, зная одновременно величины поляризации и рефракции для одного и того же вещества при одной и той же температуре. Так как,  $P = P_{a} + P_{a} + P_{ap}$  и имея в виду, что  $P_{a} = R_{ap}$  и что  $P_{a}$  значительно меньше

$$P_{op}$$
, можно записать:  $P = R_{op} + P_{op}$  или  $P = R_{op} + \frac{4}{9}\pi N \frac{\mu^2}{kT}$ ; откуда 
$$\mu = \frac{3}{2} \sqrt{(P - R_{M})T \cdot \frac{K}{\pi N_{A}}} = \frac{3}{2} K^{1/2} \pi^{-1/2} N_{A}^{-1/2} \sqrt{(P - R_{M})T}.$$
 (1.10)

Подставляя значения всех постоянных величин, получим:  $\mu = 1,34988 \cdot 10^{-30} \sqrt{(P-R_M)} T$  м·сек·а (Кл·м).

# 1.2 Магнитные свойства атомов и молекул

В зависимости от отношения к внешнему магнитному полю различают парамагнитные и диамагнитные вещества. Парамагнитные вещества, помещённые в магнитное поле, хорошо проводят магнитные силовые линии (лучше, чем вакуум) и поэтому втягиваются полем. Диамагнитные вещества проводят магнитные силовые линии хуже, чем вакуум, и поэтому выталкиваются полем. Такое различие свойств объясняется наличием внутренних магнитных полей, обусловленных магнитными полями электронов.

Если магнитные поля электронов в веществе взаимно замкнуты и компенсируют друг друга, такое вещество называется диамагнитным. Его атомы или молекулы не имеют собственного магнитного момента.

Если же магнитные поля электронов не скомпенсированы, и вещество имеет собственный магнитный момент (т.е. имеет неспаренные электроны), то такое вещество называется парамагнитным.

Так атом водорода, имеющий один электрон – парамагнитен, а молекула водорода, в которой произошла компенсация спинов электронов, - диамагнитна.

K парамагнитным веществам относятся: газы – NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>: - растворы многих соединений d – элементов, f – элементов и др.,  $_{39}K^{19}$ ,  $_{27}Al^{13}$ ,  $_{119}Sn^{50}$ ,  $_{195}Pt^{78}$ .

K диамагнитным — газообразные:  $H_2$ ,  $N_2$ , Ar, Hl,  $CO_2$ ; жидкие — вода, бензол, спирты; твёрдые — KCl, NaCl, алмаз, графит, сера, фосфор, висмут.

Способность нарамагнитных веществ избирательно поглощать энергию электромагнитных колебаний, частоты которых лежат за пределами инфракрасной области, давая спектр электронного парамагнитного резонанса, (ЭПР) используется в методе определения структуры и свойств веществ, носящем то же название. (Такими частотами обладают радиоволны длиной от 1 до 500 см).

Рассмотрим этот метод подробнее.

Электрон при вращении вокруг ядра создаёт магнитное поле с магнитным моментом P, равным сумме спинового  $P_m$  и орбитального  $P_m$ :

$$P = P_{mx} + P_m$$
, причём (1.11)

$$P_{ms} = \frac{eh}{4\pi m_{s}c} \sqrt{m_{s}(m_{s}+1)} \; ; \tag{1.12}$$

$$P_{m} = \frac{eh}{4\pi m_{1}c} \sqrt{l(l+1)} \; ; \tag{1.13}$$

где: с — скорость света;  $m_{\rm s}$  и 1 — спиновое и орбитальное квантовые числа.

Общий магнитный момент, создаваемый всеми электронами в атоме определяется, как векторная сумма магнитных спиновых и орбитальных моментов электронов:

$$P = \frac{eh}{4\pi m_{,c}} g\sqrt{J(J+1)} , \qquad (1.14)$$

где J – векторная сумма полных спинового и орбитального квантовых чисел; g – фактор спектроскопического расщепления (выражает отношение магнитного момента к механическому и равен 1, когда  $\mu$  является только орбитальным, и 2, когда  $\mu$  является только спиновым).

Постоянный сомножитель в этом уравнении:

 $\frac{eh}{4\pi m_0 c} = \mu_0 = 9.2741 \cdot 10^{-24} \ {\rm A} \cdot {\rm M}^2$  называется магнетоном Бора и является единицей измерения атомного магнетизма.

При  $J\neq 0$ ,  $\mu\neq 0$  и вещество является парамагнитным. Следует отметить, что магнитный момент парамагнитных частиц имеет определённое направление в пространстве. В обычных условиях направления беспорядочны, и в магнитном поле ориентированы относительно силовых линий. Число возможных ориентаций ограничено квантовыми условиями и равно 2J+1.

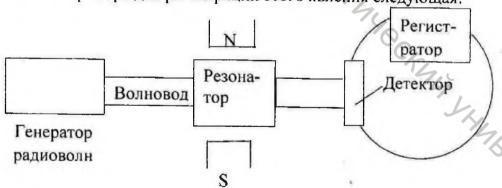
Также квантуется и запас энергии парамагнитной частицы для каждого состояния ориентации. В простейшем случае  $\left(J=1\pm\frac{1}{2}\right)$ , т.е. направление магнитного момента парамагнитной частицы может или совпадать с вектором напряжённости магнитного поля. В состоянии 1 энергия частиц наименьшая, поэтому оно наиболее энергетически выгодно, и в этом состоянии находится наибольшее число частиц. Для перехода от 1 магнитного состояния ко 2-му (т.е. для переориентации частиц) нужно приложить энергию, равную

$$E_{2}-E_{1}=\frac{3}{2}\mu_{0}gH-\frac{1}{2}\mu_{0}gH=\mu_{0}gH$$
 (1.15)

(для подобных переходов разность значений J может быть только  $\Delta J = \pm 1$ ).

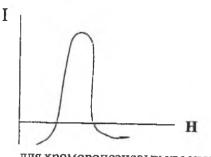
Поглощение энергии излучения, затрачиваемое на возбуждение переходов между магнитными уровнями энергии, впервые было обнаружено Е.К. Завойским в 1944 г.

Схема прибора для регистрации этого явления следующая:



В этом приборе генерируются радиоволны постоянной частоты, а напряжённость магнитного поля постепенно повышается.

При некоторой определённой напряжённости магнитного поля H, соответствующей условию  $\nu = \frac{\mu_0 gH}{h}$  наблюдается резкое (резонансное) поглощение радиоволн. Это явление и называется ЭПР. Кривые для этого процесса записываются в координатах 1-H и выглядят так (I- интенсивность поглощения энергии радиоизлучения).



для хромовоцезиевых квасцов

CrCs(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O

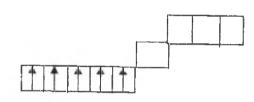
Рис. 1.4. Кривые ЭПР



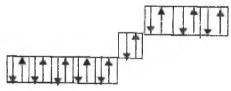
кристалле рубина

Исследование спектров ЭПР позволяет определить распределение спиновой и общей плотности заряда по атомному остову молекулы, степень ковалентности связей, дипольные моменты, энергии молекулярных орбиталей и другие важные характеристики молекул.

Например, если предположить, что в молекуле K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] сохраняется структура свободного иона  $Fe^{+3}$ , т.е.



то в спектре ЭПР этого соединения должны обнаруживаться пять линий. В действительности обнаруживается одна. Тогда, значит, электронная структура валентных оболочек иона железа здесь должна быть следующей:



т.е. шесть групп СN образуют с атомами железа донорно - акцепторную связь.

Высокая чувствительность ЭПР к примесям парамагнитных веществ (до 10-12 моль/л) используется и в исследовании фотохимических, биологических и других процессах.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Открыт в 1946 году Блохом и Перселлом и заключается в избирательном поглощении радиоволн магнитными ядрами, помещёнными в магнитное поле

Теория этого явления и устройства для его регистрации весьма сходны с методом ЭПР. Разница заключается в природе магнетизма.

Ядра атомов состоят из нуклонов (нейтронов и протонов). Нуклоны (также как и электроны) характеризуются спиновым квантовым числом  $i = +\frac{1}{2}$  или

Общее спиновое квантовое число ядра равно сумме спиновых чисел нуклонов. При нечётном числе нуклонов ( $C^{13}$ ,  $F^{19}$ ,  $H^{1}$ ,  $P^{31}$ ) суммарный спин ядра  $=\frac{1}{2}$ , т.е. он некомпенсирован. Такие ядра ведут себя как вращающиеся заряжённые тела с соответствующим магнитным моментом  $\mu \neq 0$ .

Ядра с чётным числом нуклонов ( $C^{12}$ ,  $O^{16}$ ,  $S^{32}$  и др.) ведут себя, как неподвижные тела со сферически симметричным расположением заряда. Их ядерный спин и соответствующий магнитный момент равны нулю.

Немагнитные ядра не поглощают радиочастотного излучения.

Д При помещении веществ, содержащих магнитные ядра, в магнитное поле энергетические уровни расщепляются. Разница в энергиях соседних уровней зависит от свойств ядра (что учитывается гиромагнитным коэффициентом  $\gamma = \frac{\mu}{P}$ , где  $\mu$  - магнитный момент ядра, а P - механический момент количества движения ядра, аналогично g – для электронов) и от напряжённости магнитного Условию резонансного поглощения соответствует соотношение  $v = \frac{\mu_N \gamma H}{I}$ ,

где  $\mu_N = 0,50509 \cdot 10^{-26} \text{A·m}^2$  – ядерный магнетон – единица измерения ядерного магнитного момента.

Величина ядерного магнетона ~ в 2000 раз меньше магнетона Бора, поэтому поглощаемая частота имеет порядок 40 – 100 мгГц, т.е. соответствует метровому диапазону волн (в ЭПР используются сантиметровые волны).

Характер спектров ЯМР определяется особенностями строения молекул. Положение каждой линии в спектре соответствует атомам с различными магнитными моментами ядер, а интенсивность линий (ширина и высота) зависит от WHA KHABBOCHTON количества этих атомов в молекуле.

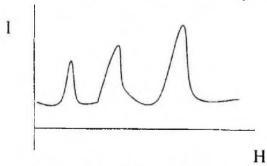


Рис. 1.5. Спектр ЯМР этанола.

Для изучения структуры соединений большое значение имеет исследование изменений спектров, вызванных влиянием внутренних полей и проявляющихся в смещении и расщеплении линий.

Так, резонансные линии ядер могут заметно смещаться в зависимости от расположения данного ядра в молекуле (т.н. "химический сдвиг"). Это вызывается различным экранированием ядра валентными электронами соседних атомов, в результате чего вокруг ядра возникает местное магнитное поле с напряжением Но, отличающейся от напряжения Н внешнего магнитного поля. Соответственно, резонансное поглощение энергии происходит при другой частоте колебаний  $\nu' = \frac{\mu_N \gamma H_0}{2}$ .

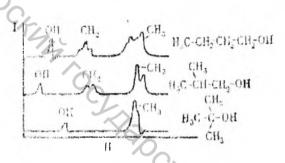


Рис. 1.6. Спектры ЯМР алифатических спиртов.

Например, вследствие химического сдвига изомеры бутилового спирта имеют разные пики для атомов водорода в группах СН<sub>3</sub>, СН<sub>2</sub>, и ОН. Особенно резко это заметно на смещении линий ОН – группы, а группа СН2 в спектре третичного спирта совсем пропадает.

Помимо этого явления может наблюдаться так называемое спин - спиновое расщепление линий спектра ЯМР, которое вызывается магнитным взаимодействием ядер. Например, структура (I) в результате взаимодействия двух одиночных протонов 1 и 2 даёт два дублета, а структура (II) в результате взаимодействия двух соседних и одного одиночного протонов 1, 2 и 3 вызывает HC. CKAN LANDS OF CATON триплетное расщепление линий.

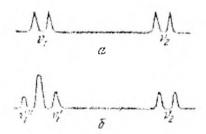


Рис. 1.7. Спин-спиновое расщепление спектра ЯМР (схема).

Метод ЯМР даёт возможность обнаруживать и ещё более тонкие детали в строении молекул (например, разницу в пространственном расположении атомов в молекуле).

# 1.3 Молекулярные спектры. (Инфракрасные ИК – спектры; спектры комбинационного рассеяния КРС и электронные спектры)

Особенности движения в изолированных атомах и в молекулах выражаются в структуре их спектров. Для атомов характерны линейчатые спектры с небольшим числом отдельных, чётко отграниченных друг от друга линий с опвозникают вель. на основной, причём частота  $v = \frac{E_{ao36} - E_{ocn}}{h} = R \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right),$  где a и b - целые числа, R - константа Ридберга  $\left( R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \right)$  это числа  $\omega = \frac{v}{c} = \frac{1}{\lambda}$ ;  $\omega = R' \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right).$ ределённым положением (частотой) и яркостью. Атомные спектры испускания возникают вследствие перехода электронов с возбуждённых уровней энергии

$$\nu = \frac{E_{nos6} - E_{gen}}{h} = R \left( \frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right), \tag{1.16}$$

Молекулярные спектры гораздо сложнее. Они содержат большое число линий, на отдельных участках сливающихся в сплошные полосы, что соответствует большому числу переходов и состояний возбуждения в молекулах. Эти состояния обуславливаются вращением молекул вокруг осей, проходящих через центр тяжести; колебанием ядер относительно положения равновесия; электронными переходами в атомах. Молекулярные спектры чаще всего - спектры поглощения, так как получение спектров испускания чаще всего невозможно из - за их малой интенсивности или из - за разрушения молекул при их электрическом или термическом возбуждении.

Вращательное движение молекул требует наименьщих энергий возбуждения (~ 0,4 кдж/моль) и поэтому вращательные спектры наблюдаются в далёкой ИК области (100 – 215 мк). Колебательные переходы (энергия возбуждения  $\sim$  42 кдж/моль) выражаются в виде полос, приходящихся на ближнюю часть ИК области (25 - 0.75 мк).

Наибольшую энергию возбуждения (десятки и сотни кдж/моль) требуют электронные переходы, которым соответствуют полосы в видимой и УФ части спектра (0.75 - 0.2 мк).

Посмотрим, как можно вычислить собственную частоту колебаний и межъядерные расстояния из вращательных и колебательных спектров.

Полная энергия 2-х атомной молекулы без учёта энергии поступательного движения и энергии молекулы в электрическом поле характеризуется суммой:

$$E = E_3 + E_K + E_B, (1.17)$$

где  $E_{\scriptscriptstyle 9}$  - энергия возбуждения электронов в молекуле,  $E_{\scriptscriptstyle K}$  - колебательная и  $E_{\scriptscriptstyle 8}$  вращательная энергия молекулы.

При переходе молекулы из одного энергетического состояния  $E^{\dagger}$  в другое изменение энергии выражается соотношением  $E'' - E' = h\nu$ , где  $\nu$  - частота электромагнитных колебаний, наблюдаемая в спектре.

Для 2-х атомных молекул из квантово-механических расчётов следует:

$$E_{ap} = \frac{h^2}{8\pi^2 B} j(j+1), \qquad (1.18)$$

ј – вращательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3...

В – момент инерции вращения. Если массы  $m_1$  и  $m_2$  обоих ядер расположены на расстоянии r друг от друга и вращаются относительно центра тяжести молекулы, то

$$m_1 a = m_2 b$$
  $a + b = r$   $a = b \cdot \frac{m_2}{m_1}$   $a = b \cdot \frac{m_2}{m_1}$   $b \cdot \frac{m_2}{m_1} + b = r$   $b = \frac{r}{m_2 + 1} = \frac{m_1 r}{m_2 + m_1}$   $a = \frac{m_1 r}{m_2 + m_1} \cdot \frac{m_2}{m_1} = \frac{m_2 r}{m_2 + m_1}$   $B = \sum m_1 r_1^2 = m_1 a^2 + m_2 b^2 = m_1 \cdot \frac{m_2^2 r^2}{(m_2 + m_1)^2} + m_2 \cdot \frac{m_1^2 r^2}{(m_1 + m_2)^2} = \frac{r^2 m_2 m_1 (m_2 + m_1)}{(m_2 + m_1)^2}$   $B = \frac{m_2 m_1}{m_2 + m_1} \cdot r^2$  Или для 2-х атомной молекулы  $\frac{A_1 \cdot A_2}{A_1 + A_2} \cdot \frac{m_c}{12} = \frac{A_1 \cdot A_2}{A_1 + A_2} \cdot 1,6604 \cdot 10^{-27}$ , (1.19)  $A_1$  и  $A_2$  - относительные атомные массы,

 $A_1$  и  $A_2$  - относительные атомные массы, где  $m_c$  - масса атома углерода.

Величину В можно связать с частотами спектральных линий. При переходе с низкого вращательного уровня энергии на более высокий (при постоянном В) поглощается квант энергии:

$$h\nu = \Delta E_{up} = E''_{up} - E'_{up} = \frac{h^2}{8\pi^2 B} [j''(j'' + 1) - j'(j' + 1)], \qquad (1.20)$$

j'=j, т.е. j''=j+1, так как для вращательного квантового числа возможны значения  $\Delta j$  только  $\pm 1$ .

$$h\nu = \frac{h^2}{8\pi^2 B} [(j+1)(j+2) - j(j+1)] = \frac{h^2}{4\pi^2 B} (j+1)$$
или  $\nu = \frac{h}{4\pi^2 B} (j+1)$ , a

разность частот соседних полос поглощения

$$\Delta v = \frac{h}{4\pi^2 B} (j + 1 - j) = \frac{h}{4\pi^2 B}$$

$$\Delta\omega = \frac{h}{4\pi^2 cB}$$

Решая совместно уравнения:

$$B = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} r^2$$
 и  $\Delta v = \frac{h}{4\pi^2 B}$  можно определить межъядерные расстояния.

В качестве примера рассмотрим задачу:

По данным вращательных спектров были определены разности волновых чисел  $\Delta \omega$  соседних полос поглощения  $S_2$ . Рассчитайте момент инерции и межъядерное расстояние для молекулы  $S_2$ .

$$\Delta \omega = 0.59 \cdot 10^{2} \text{ M}^{-1} \qquad \frac{h}{4\pi^{2}c} = 5.5981 \cdot 10^{-44} \left(\frac{H.mc \cdot ce\kappa^{2}}{M}\right)$$

$$B = \frac{5.5981 \cdot 10^{-44}}{0.59 \cdot 10^{2}} = 9.488 \cdot 10^{-46} \text{ Kp·m}^{2}$$

$$B = \frac{m_{1} \cdot m_{2}}{m_{1} + m_{2}} r^{2} = \frac{a_{1} \cdot a_{2}}{a_{1} + a_{2}} \cdot \frac{m_{c}}{12} r^{2}$$

$$B = \frac{32 \cdot 32}{32 + 32} \cdot 1.6604 \cdot 10^{-27} \cdot r^{2} = 2.6566 \cdot 10^{-26} \cdot r^{2} = 9.488 \cdot 10^{-46}$$

$$r = \sqrt{\frac{9.488 \cdot 10^{-46}}{2.6566 \cdot 10^{-26}}} = 1.8898 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

С помощью инфракрасных колебательных спектров можно определить собственные частоты колебаний атомов в молекуле и энергию диссоциации молекулы на атомы.

### Колебательные движения.

Колебательные движения в многоатомной молекуле разнообразны. Простейшее — независимое колебание двух ядер вдоль линии, соединяющей атомы (механическое колебание шаров, соединённых пружиной).

Закон, определяющий гармонические колебания:

$$r - r_c = a \cdot \sin 2\pi v \,, \tag{1.22}$$

где  $r_{e}$  - равновесное расстояние между ядрами;

v - частота собственных колебаний;

и - амплитуда колебаний.

а сила взаимодействия в этом случае находится из уравнения:  $f = -k(r-r_c)$ , где

f - сила взаимного притяжения атомов, возвращающая их в положение равновесия;

k - квазиупругая силовая постоянная.

Уравнение  $\mu \frac{d^2(r-r_e)}{dt^2} = f$  связывает квазиупругую силу f с приведённой массой молекулы  $\mu \left( \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \right)$  и даёт возможность выразить собственную частоту колебаний  $\nu$  (или  $\omega$ ) через величины  $\mu$  и k

$$\nu$$
 (или  $\omega$ ) =  $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ 

 $\nu$  (или  $\omega$ ) =  $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$  Если энергия колебаний достаточно велика, колебания движения подчибательного движения квантуется в соответствии с уравнением:

$$E_{K} = \left(u + \frac{1}{2}\right)h\nu_{K} - \frac{h^{2}\nu_{K}^{2}}{4D}\left(u + \frac{1}{2}\right)^{2},\tag{1.23}$$

где  $v_{\kappa}$  - частота колебаний атомов в молекуле (собственная частота колебаний); u - колебательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3, ...;D - энергия диссоциации молекулы.

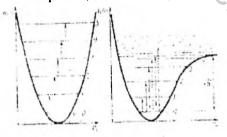


Рис. 1.8. Энергетические уровни и переходы между ними для гармонического осциллятора (а) и реальной молекулы (б).

Для расчёта частот спектра из соотношения  $h\nu = E^* - E^*$  и учитывая, что в нормальных условиях большинство молекул находится на уровне u = 0., получим, обозначив  $\frac{h v_R}{4D} = x_e$  - коэффициент ангармоничности : (1.24)

$$h\nu = h\nu_{K} \left[ \left( u'' + \frac{1}{2} \right) - x \left( u'' + \frac{1}{2} \right)^{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{4}x \right]$$
 (1.24)

Откуда, сократив h, получаем:

$$v = v_k u[1 - x(u+1)]$$

Линии обертонов получаются как v' = 2v; v'' = 3v ...

По положению и интенсивности полос определяют и и D:

$$D = E_{\text{max}} - E_0 = h v_T,$$

где hv, - предельный квант энергии,

 $E_{\max}$  - находится на границе, где начинается сплошной спектр.

#### Затем из уравнения:

$$v = v_K u [1 - x(u+1)]$$

определяются собственные частоты колебаний  $\nu_{\kappa}$ .

 $D = D' + E_a$ , т.е. энергия диссоциации молекулы складывается из собственно энергии диссоциации молекулы на два атома (D') и из энергии возбуждения

Обычно вместо 
$$\nu$$
 находят  $\omega = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ 

$$\omega_1 = \omega_c - 2\omega_c x_c$$

$$\omega_2 = 2\omega_c - 6\omega_c x_c$$

$$u_{\text{max}} = \frac{(1 - x_c)}{2x_c}$$

$$\mathcal{E}_{\kappa n i(\text{max})} = \frac{hc\omega_c}{4x_c}$$

$$\mathcal{E}_{\kappa n i(\text{max})} - \mathcal{E}_{\kappa n i(0)} = \frac{hc\omega_c}{4x_c} (1 - x_c)^2$$

$$E_{cu} = (\mathcal{E}_{\text{max}} - \mathcal{E}_0) N_A$$
(1.25)

ИК - спектры, как уже говорилось, соответствуют частотам внутримолекулярных колебаний групп атомов и вращений молекулы. Эти спектры обычно определяются с помощью спектрографов с оптикой из прозрачных для ИК лучей материалов (каменная соль, КВг и др.). Регистрация ИК – лучей основана на их тепловом действии и осуществляется с помощью термоэлементов, болометров и связанных с ними записывающих устройств. ИК – спектры газов и жидкостей получают без предварительной обработки веществ, а твёрдые веще-CCKMA KHABOOCATO, ства сначала диспергируют в какой – либо среде.

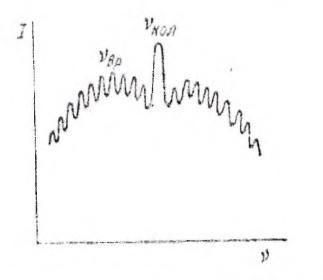


Рис. 1.9. Вращательная структура в ИК-спектре газообразных веществ

Экспериментально наблюдаемые спектры представляют собой зависимость I — энергии поглощения от длины волны  $\lambda$  или частоты  $\nu$  (чаще от волнового числа  $\omega = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$ ). Наряду с колебательными полосами ( $\nu_K$ ) в спектре присутствуют и полосы, соответствующие вращательным переходам ( $\nu_{ep}$ ).

Вращательная структура отчётливо проявляется в спектрах газов, т.к. молекулы их свободно вращаются. Поэтому спектры ряда газов ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ) широко используются для калибровки приборов по частотам. По мере усложнения молекул газообразных веществ наблюдается образование широких колебательно — вращательных полос.

ИК – излучение поглощается только молекулами, обладающими дипольным моментом. (Чем сильнее изменяется дипольный момент, тем интенсивнее линии в спектре испускания или поглощения). В молекуле колебания отдельных атомов связаны между собой. В молекуле одновременно наблюдается движение атомов вдоль линии связи (валентные колебания) и движения, сопровождающиеся изменением валентных углов (деформационные колебания).

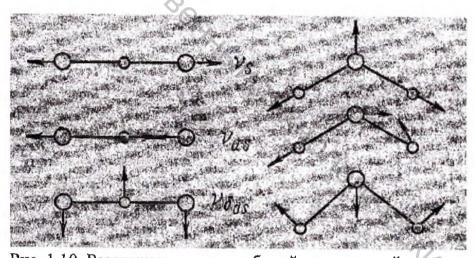


Рис. 1.10. Различные виды колебаний трехатомной молекулы:  $\nu_s$ -симметричное валентное колебание;  $\nu_{as}$ -антисимметричное валентное колебание;  $\nu_{das}$ -деформационное колебание

В спектре — ИК проявляются только антисимметричные колебания, создающие дипольный момент.

Для n-атомной молекулы в 3-х мерном пространстве число независимых перемещений атомов будет (3n - 6), для линейных молекул (3n - 5). Сама молекула имеет 3 степени свободы поступательного движения и 3 вращательного. Следовательно, для молекул, аналогичных  $H_2O$ , должны наблюдаться в ИК спектре 3 основных частоты колебаний.

Изучение ИК — спектров сложных нелинейных молекул позволило установить определённое распределение полос поглощения в зависимости от харак-

тера химических связей и атомных группировок. Если имеется в молекуле несколько одинаковых структурных групп, то число полос поглощения будет меньше, чем (3n - 6). С увеличением числа групп число полос поглощения не меняется, увеличивается лишь их интенсивность. Разные вещества, имеющие одинаковые группы, будут иметь в ИК - спектрах полосы с одинаковыми частотами. Частоты, соответствующие колебаниям одних и тех же групп, независимо от того; каким молекулам они принадлежат, называются характеристическими. Например, для всех алифатических кетонов и частота связи с=0 равна 1710 см $^{-1}$ ; для спиртов  $\nu_{\text{о-п}}$ =3683 см $^{-1}$ ; частоты связей С–С не являются характеристическими. Сравнение характеристических частот ИК - спектров позволяет с высокой точностью идентифицировать соединения, осуществлять контроль их частоты.

Смещение полос в зависимости от расположения группировок.

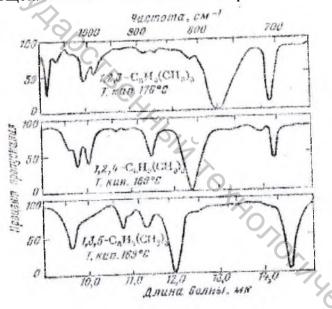


Рис. 1.11. ИК-спектры 1, 2, 3-, 1, 2, 4-, и 1, 3, 5-триметилбензолов

Смещение полос поглощения наблюдается и в случае образования водо-Beb Curren родной связи, например, при ассоциации карбоновых кислот.

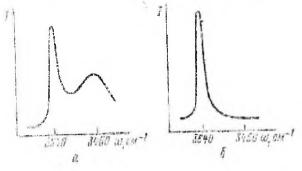


Рис. 1.12. ИК-спектры бензгидрола в ССІ4

ИК – спектроскопия широко используется для изучения физико – химических свойств полимеров (например, для обнаружения кристаллизации полимера); для изучения явлений изомерии в органической химии; для исследования кинетики химических реакций и во многих других областях науки и промышленности.

#### Спектры комбинационного рассеяния.

Молекулы газов, жидкостей и кристаллов способны рассеивать свет. Если спектральный состав падающего и рассеянного света одинаков, то рассеяние света называется релеевским (при этом при взаимодействии кванта света с молекулой не происходит обмена энергий).

Рассеяние света молекулами среды, сопровождающееся изменением частоты падающей электромагнитной волны, называется комбинационным рассеянием света (КРС).

Это явление открыто в 1928 г. одновременно Раманом (Индия) и Мандельштаммом и Ландебергом (СССР).

Обычно изучается рассеяние монохроматического света. Тогда в спектре рассеянного света наряду с основной частотой  $\nu$  (частота падающего света) наблюдаются симметрично расположенные линии с частотами  $\nu + \nu_k$ ,  $\nu + \nu_k^{\prime}$ ... и  $\nu - \nu_k^{\prime}$ ;  $\nu - \nu_k^{\prime}$ ...



Рис. 1.13. Схематическое изображение спектра комбинационного рассеяния света

При столкновении с фотоном часть молекул будет переходить с основного уровня с энергией  $E_0$  на уровень с более высокой энергией E,  $\Delta E = E_1 - E_0$ , а сам фотон будет иметь меньшую энергию  $\mathcal{E} = h \nu_p = h \nu - \Delta E$  и его частота будет  $\nu_p = \nu - \frac{\Delta E}{h} = \nu - \nu_k$ ;  $\nu_k$  - соответствует энергии, необходимой для возбуждения в молекуле собственных колебаний с частотой  $\nu_k$ .

Если же фотон столкнётся с молекулами уже находящимися в возбуждённом состоянии, то они могут передать ему избыток энергии и перейти на основной уровень  $E_0$ .

Тогда 
$$\mathcal{E} = h \nu_p = h \nu + \Delta E$$
  $\nu_p = \nu + \nu_k$ 

Вероятность таких переходов невелика, поэтому линии  $\nu + \nu_k$  менее интенсивны, чем  $\nu - \nu_k$ .

Области применения ИК – спектров и спектров КРС хорошо дополняют друг друга. Например, с помощью КРС могут быть обнаружены симметричные колебания неполярных молекул, при которых дипольный момент не изменяется и которые не могут быть зарегистрированы ИК – спектром. Спектры КРС также имеют характеристические частоты, соответствующие определённым связям, что помогает идентификации молекул, а также позволяет объяснить свойства исследуемых соединений.

Например:

СВЯЗЬ	C = C	C = 0	C≡N	ОН	N – H	С – П алифат. соедин.
ω.cm <sup>-1</sup>	1620	1720	2240	3650	3370	2924

Например, в процессе полимеризации метилметаакрилата СН<sub>2</sub>=С - СН<sub>3</sub>

COOCH<sub>3</sub>

линия, соответствующая связи C = C, постепенно ослабляется и к концу реакции исчезает совсем, что говорит о том, что полимеризация идёт с разрывом двойных связей. На основе спектров КРС производится расчёт длин связей.

Электронные спектры молекул.

При прохождении электромагнитных волн видимой и УФ-части спектра через вещество может происходить их поглощение, зависящее как от природы вещества и его концентрации в растворе (обычно снимаются спектры жидкостей), так и от толщины слоя и длины волны. Эта зависимость выражается уравнением Ламберта – Бера:

$$\lg \frac{J_0}{J} = \mathcal{E}cl$$
, где

 $\lg \frac{J_0}{J}$  - оптическая плотность (или погашение), а  $J_0$  и J - интенсивности света до и после поглощения.

 $\mathcal{E}$  - молярный коффициент погашения (экстинции), зависящий от длины волны падающего света и природы растворённого вещества (числовая величина  $\mathcal{E}$  равна погашению 1 молярного раствора исследуемого вещества).

с - концентрация этого вещества.

/ - толщина слоя.

Максимум полосы поглощения соответствует наиболее вероятному электронному переходу. Для многоатомных молекул коэффициент погашения име**ет** порядок  $10^4$  и больше.

Так как электронные переходы сопровождаются всегда и вращательными и колебательными переходами, то фактический электронный спектр является электронно-вращательно-колебательным и является весьма сложным. Для сравнительно простых молекул и при высокой разрешающей способности спектроскопа в электронном спектре можно выделить 3 области: (спектры обычно строятся в координатах: коэффициент погашения – частота).

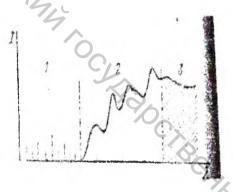


Рис. 1.14. Схема строения электронного спектра поглощения: 1дискретная часть спектра; 2-диффузионная часть спектра; 3-континуум

Дискретную (1), диффузную (2) (размытые полосы) и континуум (3) (сплошные полосы).

Электронные спектры обычно используются для изучения строения органических красителей, окраска которых зависит от присутствия в их молекулах определённых связей и групп атомов. Например, группы C = C; C = S; N = N(называются хромофорами) – обуславливают цвет вещества, а группы OH; NH<sub>2</sub>; OR (ауксохромы) – усиливают интенсивность окраски за счёт взаимодействия с хромофорами. Поэтому электронные спектры очень чувствительны к структурным изменениям в веществе, связанным с появлением этих групп. Например:

- 1. Полоса поглощения нейтральных молекул кристалл виолета. 78°00°47°07
- 2. Полоса поглощения нейтральных молекул для катиона.

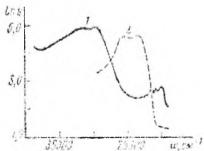


Рис. 1.15. Полосы поглощения красителя (кристаллвиолета): 1-нейтральная молекула, 2-катион

#### Вопросы для самоконтроля

- 1. Какие величины количественно характеризуют электрические свойства молекулы?
- 2. Чем полярность молекулы отличается от ее поляризуемости?
- 3. Может ли молекула с ковалентными полярными связями быть неполярной; с неполярными связями быть полярной?
  - 4. Каков физический смысл молярной рефракции?
- 5. Объясните влияние температуры на поляризацию молекул?
- 6. В какой области спектра проявляются электронные переходы? Какую информацию можно получить из анализа этих спектров?
- 7. Рассчитайте длину волны и частоту излучения для энергетического перехода, которому соответствует волновое число, равное 12000 см<sup>-1</sup>.
- 8. Пересчитайте пропускание света (%): а) 100, б) 50, в) 0 в оптическую плотность.
- 9. Пересчитайте следующие оптические плотности: а) 0,0; б) 1,0 в пропускание света (%).
- 10. В чем сходство и отличие ИК-спектроскопии и спектроскопии КР?
- 11. Что такое «характеристические частоты» спектров?
- 12. Почему видимые и УФ-спектры веществ часто регистрируют при по-
- Готему видимы пиженной температуре:

  АК-спектр оксида углерода имее около 1950 см<sup>-1</sup>, обусловленный валентным колебание сида углерода. Объясните различие в частотах. 13.ИК-спектр оксида углерода имеет основную частоту, равную 2143 см<sup>-1</sup>,

#### ЛЕКЦИЯ 2

# ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 2.1. Предмет химической термодинамики. Основные понятия и величины

Поведение любой макроскопической системы подчиняется нескольким фундаментальным принципам, на которых основана термодинамика — наука о наиболее общих свойствах макроскопических систем и происходящих в них процессах. Предметом термодинамики является изучение законов взаимных превращений различных видов энергии, связанных с переходами энергии между телами в форме теплоты и работы. Различие между теплотой и работой имеет смысл только для тел, состоящих из множества молекул, так как для одной молекулы или для совокупности немногих молекул понятия теплоты и работы теряют смысл. Поэтому термодинамика рассматривает тела, состоящие из большого числа молекул.

Практическое значение термодинамики в том, что с ее помощью можно обобщить сведения, полученные в эксперименте над некоторой системой, в результате становится возможным предсказать поведение системы при определенных условиях. Термодинамики позволяет заранее судить о том, возможна ли реакция и каков предполагаемый максимальный выход продуктов реакции. Получение ответов на эти вопросы чрезвычайно важно в ходе изучения и осуществления технологических процессов.

Введем некоторые основные понятия термодинамики.

<u>Система</u> — тело или группа тел, находящихся во взаимодействии с окружающей средой и мысленно обособляемых от нее. <u>Изолированная система</u> не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией и имеет постоянный объем. <u>Закрытая система</u> обменивается с окружающей средой только энергией, но не веществом. <u>Открытая система</u> обменивается с окружающей средой и энергией, и веществом. Большинство реальных систем относится к последнему типу.

<u>Фаза</u> – однородная (имеющая одинаковые свойства во всех своих точках) часть системы, отделенная от других частей поверхностями раздела. Совокупность отдельных гомогенных частей системы, обладающих одинаковыми свойствами, считается одной фазой (например, совокупность кристаллов одного вещества или совокупность капелек жидкости, взвешенных в газе и составляющих туман).

<u>Фазовыми переходами</u> называются превращения одной фазы в другую (плавление, испарение и др.). Система, состоящая из одной фазы, называется <u>гомогенной</u>, из нескольких фаз – <u>гетерогенной</u>.

Составляющие вещества, концентрации которых определяют состав фаз данной равновесной системы, называются компонентами системы. Число компонентов или совпадает с числом составляющих веществ (при отсутствии химических реакций), или меньше его. Число компонентов равняется числу составляющих веществ системы минус число уравнений, связывающих

концентрации этих веществ в равновесной системе.

Переход системы из одного ее состояния в другое называется процессом. В термодинамике различают следующие процессы: <u>изотермический</u> (протекает при постоянной температуре Т), <u>изобарный</u> (давление Р постоянно), <u>изохорный</u> (постоянный объем V), <u>адиабатический</u> (нет теплообмена с окружающей средой).

В случае изменения термодинамических параметров системы вследствие химического превращения процесс, называется <u>реакцией</u>. Процесс называется <u>круговым</u> (циклом), если система после некоторых превращений возвращается в исходное состояние.

<u>Самопроизвольным процессом</u> называется переход системы из одного состояния в другое при отсутствии внешнего воздействия на систему. Примерами самопроизвольных процессов могут служить смешение двух газов, течение воды сверху вниз, переход тепла от более горячего тела к более холодному и т.п. Общей чертой этих процессов является их необратимость.

# 2.2. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия

При протекании любого процесса должен выполняться закон сохранения энергии. Математически его можно выразить равенством:

$$Q = DU + A \tag{2.1}$$

или

$$dQ = dU + dA. (2.2)$$

Равенства (2.1) и (2.2) означают, что если к системе подводится <u>теплота</u> Q, то она расходуется на увеличение внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение системой работы A (одна из формулировок первого закона термодинамики). Теплота и работа — различные формы передачи энергии от одного тела к другому — характеризуют процесс, а не состояние системы.

Под <u>внутренней энергией</u> понимают общий ее запас в системе (энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, внутриядерную энергию и т.д., т.е. все виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии системы в целом).

$$d\mathbf{A} = d\mathbf{A}^{c} + \mathbf{p} \times d\mathbf{v}, \qquad (2.3)$$

где:  $dA^{\zeta}$  - сумма элементарных работ всех видов, кроме работы расширения pdV. Если система находится только под действием давления, т.е.  $dA^{\zeta} = 0$ , то  $dA = \mathbf{p} \times d\mathbf{v}$  и равенство (2.2) примет вид:

$$d\mathbf{Q} = d\mathbf{U} + \mathbf{p} \times d\mathbf{v}. \tag{2.4}$$

Следует иметь в виду, что в термодинамике под положительной теплотой понимают теплоту, полученную системой, а положительной работой считают работу, совершенную системой против внешних сил. Теплота и работа, как уже отмечалось, - разные формы передачи энергии, которые легко могут быть превращены друг в друга. Значения работы и теплоты (A и Q) зависят от пути, по которому совершается процесс перехода от начального к конечному состоянию при совершении цикла, т.е.  $\partial dQ^{-1} 0$  и  $\partial dA^{-1} 0$ , и они не являются функциями состояния.

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  не зависит от пути процесса  $\partial dU = 0$ , а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы, т.е. является функцией состояния системы. Первый закон термодинамики не дает возможности найти полное значение внутренней энергии системы в каком-либо состоянии, так как уравнения, выражающие первый закон, приводят к вычислению только изменения энергии системы в различных процессах.

# 2.3. Изобарный и изохорный тепловые эффекты. Энтальпия

Вернемся к уравнению (2.4). Предположим, что изучаемый процесс протекает в изохорно-изотермических условиях, т.е. V = const, T = const, тогда изменение объема в процессе dV = 0, работа расширения pdV = 0 и тепловой эффект его  $dQ_v = dU$  или  $Q_v = DU$ . Тепловой эффект изохорно-изотермического процесса равен изменению внутренней энергии, приобретает свойства функции состояния и не зависит от пути протекания процесса, т.к. U определяется термодинамическими свойствами самой системы и не зависит от того, как система пришла к этому состоянию.

Если система изолированная и совершается круговой процесс, то  $\mathbf{Q}_{\mathrm{V}} = \mathbf{A} = -\Delta \mathbf{U} = \mathbf{0}$ , т.е. запас внутренней энергии такой системы постоянен.

В изобарно-изотермическом процессе ( T, P = const) тепловой эффект его  $\mathbf{Q}_p = \Delta \mathbf{U} + \mathbf{p} \cdot \Delta \mathbf{V} = \mathbf{U}_2 - \mathbf{U}_1 + \mathbf{p} \cdot \left(\mathbf{V}_2 - \mathbf{V}_1\right) = \left(\mathbf{U}_2 + \mathbf{p} \cdot \mathbf{V}_2\right) - \left(\mathbf{U}_1 + \mathbf{p} \cdot \mathbf{V}_1\right)$  или  $\mathbf{dQ_p} = \mathbf{dU} + \mathbf{p} \times \mathbf{dV} = \mathbf{d} \left(\mathbf{U} + \mathbf{p} \times \mathbf{V}\right).$ 

Сумму внутренней энергии и произведения внешнего давления на объем системы называют энтальпией и обозначают Н:

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} + \mathbf{p} \times \mathbf{V} \,. \tag{2.5}$$

Таким образом,  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$  или  $\delta Q_p = dH$ . Исходя из этого, можно считать, что изменение энтальпии  $\Delta H$  равно тепловому эффекту изобарно-изотермического процесса  $Q_p$ . Энтальпия, подобно внутренней энергии системы, является функцией состояния (т.к.  $dH = d(U + p \cdot V)$ , а  $U - \phi$ ункция состояния; p, V - параметры состояния), т.е. не зависит от пути, по которому совершается процесс.

Научное и практическое значение имеет разность  $\Delta H = H_2 - H_1$ , т.е. изменение энтальпии в ходе процесса. Поскольку большинство природных и технологических процессов протекает в изобарно-изотермических условиях, то можно считать, что, измерив их тепловой эффект  $Q_p$ , мы определяем изменение энтальпии процесса  $\Delta H$ . Следовательно, теплота, поглощенная в изобарно-изотермическом процессе, служит мерой приращения энтальпии системы. Энтальпия и внутренняя энергия системы (вещества) зависят от их объема (массы), т.е. являются экстенсивными свойствами. Поэтому энтальпия и внутренняя энергия всей системы равны сумме энтальпий и внутренних энергий отдельных частей. Однако, молярные внутренняя энергия и энтальпия являются свойствами интенсивными, т.к. отнесены к единице количества вещества в 1 моль. Единицы измерения внутренней энергии и энтальпии в системе СИ — Дж или кДж.

Связь между изобарным и изохорным тепловыми эффектами дается выражением:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + P \times \Delta V = Q_V + P \times \Delta V;$$
 или  $\delta Q_p = \delta Q_V + P \times dV$ . (2.6)

Для газообразных систем при  $PV_1 = n_1 \times RT$  ,  $PV_2 = n_2 \times RT$ 

$$\mathbf{V}_{1} = \frac{\mathbf{n}_{1}\mathbf{R}\mathbf{T}}{\mathbf{P}}; \ \mathbf{V}_{2} = \frac{\mathbf{n}_{2}\mathbf{R}\mathbf{T}}{\mathbf{P}}; \ \mathbf{D}\mathbf{V} = \mathbf{V}_{2} - \mathbf{V}_{1} = \frac{\mathbf{D}\mathbf{n} \times \mathbf{R}\mathbf{T}}{\mathbf{P}}$$

$$\mathbf{Q}_{\mathbf{P}} = \mathbf{Q}_{\mathbf{V}} + \mathbf{D}\mathbf{n} \times \mathbf{R}\mathbf{T}. \tag{2.6a}$$

# 2.4. Термохимия. Закон Гесса. Термохимические уравнения

И

Химические процессы протекают либо с выделением теплоты (экзотермические), либо с поглощением теплоты (эндотермические). Примером экзотермической реакции, имеющей биологическое значение, может служить реакция окисления глюкозы:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$$
.

В ходе экзотермической реакции теплота выделяется в окружающую среду (система теряет часть своей энергии в виде теплоты), при этом изменение энтальпии ΔH отрицательно. В эндотермической реакции (многие реакции разложения) система поглощает теплоту, значение ΔH положительно.

Количество выделившейся или поглотившейся теплоты, в расчете на один пробег химической реакции, т.е. когда расходуются или образуются вещества в количествах молей, равных их стехиометрическим коэффициентам, называют

тепловым эффектом химической реакции. Изучением тепловых эффектов химических реакций занимается термохимия.

Основной закон термохимии сформулирован в 1840 г. русским ученым Г.И. Гессом на основании опытных данных: если из данных исходных веществ можно получить заданные конечные продукты разными путями, то суммарная теплота процесса на одном каком-нибудь пути равна суммарной теплоте процесса на любом другом пути.

Рассмотрим пример, иллюстрирующий закон Гесса. Допустим, нам надо определить ΔH реакции:

$$C_{(\text{tb., }\Gamma p.)} + \frac{1}{2} O_{2(\Gamma.)} = CO_{(\Gamma.)}, \ DH_x^0$$

Однако экспериментально сделать это не так просто. Зато довольно легко определить энтальпии реакций:

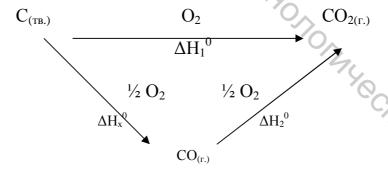
$$\mathbf{C}_{(\text{тв., гр.})} + \mathbf{O}_{2(\text{г.})} = \mathbf{CO}_{2(\text{г.})}, \Delta \mathbf{H}_{1}^{\ 0} = -393,5 \ кДж, \\ \mathbf{CO}_{(\text{г.})} + \frac{1}{2} \ \mathbf{O}_{2(\text{г.})} = \mathbf{CO}_{2(\text{г.})}, \Delta \mathbf{H}_{2}^{\ 0} = -283,0 \ кДж.$$

Вычитая из первого уравнения второе, получаем:

$$C_{(TB.)} + \frac{1}{2} O_{2(\Gamma_1)} = CO_{2(\Gamma_1)} + \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0$$

следовательно,  $\Delta H_x^0 = \Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 = 110,5$  кДж.

Эти же реакции можно представить схемой (треугольник Гесса):



из которой следует, что поскольку исходные и конечные состояния обоих процессов (и простого, и сложного, протекающих в две стадии) одинаковы, то тепловые эффекты их должны быть равны, т.е.

$$DH_1^0 = DH_x^0 + DH_2^0 u DH_x^0 = DH_1^0 - DH_2^0 = -110,5$$
 кДж/моль.

Химические уравнения (типа вышеприведенных), в которых указан тепловой эффект химической реакции, называются термохимическими уравнениями. В этих уравнениях стехиометрические коэффициенты могут быть дробными и, кроме того, отмечают агрегатное состояние веществ.

Так, запись  $C_{(тв., гр.)} + \frac{1}{2} O_{2(г.)} = CO_{(г.)}$ ;  $\Delta H^0 = -110,5$  кДж означает, что превращение 1 моля твердого углерода и 0,5 моля газообразного кислорода в 1 моль газообразного оксида углерода (II) сопровождается выделением 110,5 кДж теплоты.

Из закона Гесса вытекает ряд важных следствий:

- 1. С термохимическими уравнениями можно производить арифметические действия сложение и вычитание, т.е. комбинировать.
- 2. Тепловой эффект химической реакции равен сумме теплот образования  $(\Delta H_{f,298}^o)$  продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.
- 3. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания ( $\Delta H_{cr}$ ) исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов (при стандартных условиях).

Ниже будут рассмотрены примеры применения этих следствий в термохимических расчетах.

## 2.5. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ

Под стандартной энтальпией образования понимают тепловой эффект образования 1 моля вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и 101,3 кПа (стандартные условия). Так, стандартной энтальпией образования глюкозы будет тепловой эффект реакции

$$6C_{({\scriptscriptstyle TB., \; \Gamma\!P.})} + 3O_{2({\scriptscriptstyle \Gamma.})} + 3H_{2({\scriptscriptstyle \Gamma.})} = C_6H_{12}O_{6({\scriptscriptstyle TB.})}; DH^0_{\;f,\;298} =$$
 - 1274 кДж/моль.

Энтальпия образования вещества, определенная в стандартных условиях, называется <u>стандартной энтальпией</u> образования и обозначается  $DH_{298f}^{0}$ . Стандартная энтальпия образования простого вещества, наиболее устойчивого в стандартных условиях, принята равной нулю. Так, в приведенном примере

$$DH_{298fC(TB.,\Gamma p.)}^{0} = DH_{298fO_{2(\Gamma.)}}^{0} = DH_{298fH_{2(\Gamma.)}}^{0} = 0$$

Под <u>стандартной энтальпией сгорания</u> вещества понимают тепловой эффект окисления 1 моля вещества кислородом до образования высших оксидов элементов и отнесенный к стандартным условиям; обозначается  $DH_{298c}^0$ . Так, энтальпией сгорания глюкозы будет тепловой эффект реакции

$${
m C_6H_{12}O_{6({
m TB.})}}+6{
m O_{2({
m r.})}}=6{
m CO_{2({
m r.})}}+6{
m H_2O_{({
m ж.})}};$$
  ${
m D}H^{_0}_{_{298c^2}}=$  - 2802 кДж/моль.

Стандартная энтальпия сгорания любого высшего оксида равна нулю, т.е.

$$DH_{298cz,CO,(z)}^{0} = DH_{298cz,H,O(\infty)}^{0} = 0.$$

Дадим определения энтальпиям некоторых процессов, значения которых часто используются в термохимических расчетах.

<u>Стандартной энтальпией растворения</u>  $\mathbf{D}\boldsymbol{H}_{298p}^{0}$  называется тепловой эффект растворения 1 моля вещества в бесконечно разбавленном растворе и измеренный в стандартных условиях. Так, энтальпией растворения хлорида кальция в воде будет тепловой эффект процесса:

$$CaCl_{2(TB.)} + nH_2O = CaCl_{2(p-p)}; DH_{298p}^0 = -74,8 кДж/моль.$$

Стандартной энтальпией гидратации (образования кристаллогидрата)  $\mathbf{D}H^0_{298c}$  называется тепловой эффект образования в стандартных условиях 1 моля кристаллогидрата из 1 моля безводной соли и достаточного количества воды. Энтальпией гидратации хлорида кальция будет тепловой эффект реакции

$$CaCl_{2(TB.)} + 6H_2O = CaCl_2 + 6H_2O_{(TB.)}; DH_{298z}^0 = -93,9 кДж/моль.$$

Из закона Гесса легко выводится, что энтальпия гидратации равна разности между энтальпиями растворения безводной соли и растворения кристаллогидрата.

<u>Стандартной энтальпией нейтрализации</u>  $DH_{298H}^0$  называется тепловой эффект нейтрализации 1 моль эквивалента кислоты 1 моль эквивалентом основания в стандартных условиях. Энтальпия нейтрализации любого сильного основания любой сильной кислотой одинакова, т.к. процесс в этом случае сводится к реакции

$$H_{(p-p)}^+ + OH_{(p-p)}^- = H_2O_{(ж.)}; DH_{298\mu}^0 = -56,0 \text{ кДж/моль}.$$

# 2.6. Вычисление тепловых эффектов

Расчеты по химическим уравнениям называются термохимическими.

Чаще всего энтальпию  $\mathbf{D}\boldsymbol{H}_{p-uuu}^0$  рассчитывают по известным энтальпиям образования  $\mathbf{D}\boldsymbol{H}_{f}^0$  или сгорания  $\mathbf{D}\boldsymbol{H}_{cz}^0$  веществ, значения которых можно найти в справочных таблицах. Так, для реакции

$$\mathbf{a} \times \mathbf{A} + \mathbf{B} \times \mathbf{B} + \dots = \mathbf{d} \times \mathbf{\Pi} + \mathbf{e} \times \mathbf{E} + \dots$$

где: a, в, d, e – стехиометрические коэффициенты;

А, В, Д, Е – символы веществ, участвующих в реакциях;

согласно следствиям закона Гесса:

$$DH_{p-\mu\mu,298}^{0} = \left(dDH_{f,Z,298}^{0} + eDH_{f,E,298}^{0} + ...\right) - \left(aDH_{f,A}^{0} + eDH_{f,B}^{0} + ...\right), \tag{2.7}$$

$$DH_{p-uuu,298}^{0} = \left(aDH_{cz,A,298}^{0} + eDH_{cz,B}^{0} + ...\right) - \left(dDH_{cz,A}^{0} + eDH_{cz,E}^{0} + ...\right), \tag{2.8}$$

где:  $\mathrm{D}H^{\,0}_{\,f,298}$  - энтальпия образования;

или

 $DH^{0}_{cc,298}$  - энтальпия сгорания вещества.

Таким образом, энтальпию любой реакции можно рассчитать, не прибегая к эксперименту, по уравнениям (2.7) или (2.8).

В качестве примера попробуем оценить тепловой эффект анаэробного (в отсутствие молекулярного кислорода) превращения глюкозы до молочной кислоты в стандартных условиях:

$$C_6H_{12}O_{6(p-p)} = 2CH_3CH(OH)COOH_{(p-p)},$$
  $DH^0_{p-uuu,298} = 2 \times DH^0_{f,298,CH_3CH(OH)COOH(p-p)} - DH^0_{f,298,C_6H_{12}O_6(p-p)} =$  = -1347,2 + 1263,0 = -84,2 кДж.

В аэробных условиях превращение глюкозы протекает по уравнению:

$$\begin{split} C_6H_{12}O_{6(p-p)}+6O_{2(\Gamma,)}&=6CO_{2(\Gamma,)}+6H_2O_{(\Re,)},\\ DH^0_{p-uuu,298}&=6\times DH^0_{f,298,CO_2(z)}+6\times DH^0_{f,298,H_2O(\Re)}-\\ \left(DH^0_{f,298,C_6H_{12}O_6(p-p)}+6\times DH^0_{f,298,O_2(z)}\right)&=6\times \left(-393,51\right)+6\times \left(-285,81\right)-\\ -\left(-1263,0+6\times 0\right)&=-2812,86\kappa \mathcal{J}\mathcal{H}\mathcal{C}\\ DH^0_{p-uuu,298}&=DH^0_{cz,298,C_6H_{12}O_6}+6\times DH^0_{cz,298,O_2}-\\ -\left(6\times DH^0_{cz,298,CO_2(z)}+6\times DH^0_{cz,298,H_2O(\Re)}\right)&=-2812,86+6\times 0-\\ -6\times 0-6\times 0=-2812,86\kappa \mathcal{J}\mathcal{H}\mathcal{C}. \end{split}$$

На примере расчета энтальпии аэробного окисления глюкозы хорошо видно, что результат расчета  $DH^0_{298}$  одинаков как по энтальпиям образования  $DH^0_{298f}$ , так и по энтальпиям сгорания  $DH^0_{298c}$  веществ.

Термохимические расчеты позволяют оценить энергетическую эффективность того или иного пути превращения вещества. Как видно из расчетов, при аэробном превращении 1 моля глюкозы количество выделившейся теплоты (2812,86 кДж) намного больше, чем при анаэробном (83,2 кДж), т.е. аэробный путь превращения более энергетически выгоден, чем

рассчитывается тепловой анаэробный. Аналогично эффект изохорноизотермического процесса или  $\mathrm{D}U_{\scriptscriptstyle{298}}^{\scriptscriptstyle{0}}$  химической реакции.

#### 2.7. Теплоемкость

В этом параграфе мы вводим понятие - теплоемкость, представляет собой отношение количества теплоты, поглощенной телом, необходимое для повышения температуры единицы количества вещества на один Кельвин:

$$C = \lim_{T_2 \otimes T_1} \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{dQ}{dT}$$
 [Дж/К]. (2.9)

Теплоемкость относят к одному молю вещества и называют молярной теплоемкостью. Для изохорного процесса —  $\mathbf{C}_{\mathbf{V}} = \mathbf{c}_{\mathbf{V}}^{\mathbf{T}} = \mathbf{c}_{\mathbf{V}}^{\mathbf{T}} = \mathbf{c}_{\mathbf{V}}^{\mathbf{T}}$ , а для изобарного —

 $C_P = \frac{\mathbf{x} \P H}{\mathbf{x} T} \frac{\ddot{\mathbf{o}}}{\dot{\mathbf{a}}}$ . Если считать  $C_V$  и  $C_P$  постоянными, что обычно справедливо в небольшом интервале температур, то, интегрируя эти уравнения, получаем:

$$DU = \overset{T_2}{\overset{T_2}{\overset{}}} C_V \times dT = C_V \times (T_2 - T_1) = C_V \times DT$$

$$DH = \overset{T_2}{\overset{}{\overset{}}} C_P \times dT = C_P \times (T_2 - T_1) = C_P \times DT.$$
(2.10)

И

$$\mathbf{D}\boldsymbol{H} = \mathbf{\hat{o}}_{T_1}^{T_2} \boldsymbol{C}_P \times d\boldsymbol{T} = \boldsymbol{C}_P \times (\boldsymbol{T}_2 - \boldsymbol{T}_1) = \boldsymbol{C}_P \times \mathbf{D}\boldsymbol{T}.$$
 (2.11)

Разность между изобарной и изохорной теплоемкостями вещества равна

между изобарной и изохорной теплоемкостями вещества равна 
$$C_P - C_V = \stackrel{\mathbf{x}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{H}}{\overset{\mathbf{o}}{\overset{\mathbf{o}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{f}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}}}{\overset{\mathbf{g}}$$

Если имеем идеальный газ, то, поскольку при расширении в вакууме при постоянной температуре работа не совершается, т.е.  $\delta A = 0$ , то  $dU = \delta Q = 0$  и  $\mathbf{e}_{\mathbf{r}}^{\parallel U} \mathbf{e}_{\mathbf{r}}^{\ddot{\mathbf{v}}} = \mathbf{0}$  (внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема при постоянной температуре),  $\mathbf{C}_{\mathbf{p}} - \mathbf{C}_{\mathbf{V}} = P_{\mathbf{c}}^{\mathbf{w}} \frac{\|\mathbf{V}\| \ddot{\mathbf{v}}}{\|T\|_{\dot{\mathbf{q}}}^{\dot{\mathbf{r}}}}$ .

Так как PV = nRT, т.е. 
$$P \times_{\dot{\mathbf{c}}}^{\mathbf{a}} \frac{\P V}{\P T} \frac{\ddot{\mathbf{o}}}{\dot{\mathbf{g}}_{P}} = n \times \mathbf{R}$$
, то

$$(C_P - C_V) = n \times R, \qquad (2.13)$$

или для одного моля газа (n = 1):  $C_P - C_V = R$ .

Для одноатомного идеального газа  $C_V = \frac{3}{2}R$ ,  $C_P = \frac{5}{2}R$ .

#### 2.8. Зависимость теплового эффекта химической реакции $\mathbf{0T}$ температуры

Для выяснения характера зависимости теплового эффекта химической реакции от температуры запишем следствие из закона Гесса в виде

$$DH_{p-uuu}^{0} = \dot{a}u_{i} \times DH_{f,i npoo.}^{0} - \dot{a}u_{i} \times DH_{f,iucx.}^{0}$$

и продифференцируем его по температуре

$$\xi \frac{\P D H_{p-uuu}^0}{\P T} \frac{\ddot{o}}{\dot{g}_P} = \dot{a} \xi \frac{ \Re \P u_i D H_{f,inpoo.}^0 \ddot{o}}{\P T} \frac{\ddot{o}}{\dot{g}_P} - \dot{a} \xi \frac{ \Re \P u_i D H_{f,iucx.}^0 \ddot{o}}{\P T} \frac{\ddot{c}}{\dot{g}_P}.$$

Так как  $\overset{\mathbf{æ}}{\overset{\mathbf{g}}{\overset{\mathbf{H}}{i}}} \overset{\ddot{\mathbf{o}}}{\overset{\dot{\mathbf{o}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}}}{\overset{\dot{\mathbf{e}}$ что

 $\mathbf{D}C_P = \mathbf{\dot{a}} u_i \times C_{P,i,npool}$  -  $\mathbf{\dot{a}} u_i \times C_{P,i,ucx}$ , т.е. температурный коэффициент теплового эффекта процесса  $\mathbf{\dot{e}} \frac{\P \mathbf{D} H_{p-uuu}^0 \ddot{\mathbf{o}}}{\P T \quad \dot{\mathbf{\dot{e}}}_{q_p}}$  равен разности  $\mathbf{D}C_P$  суммы

молярных теплоемкостей продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов и такой же суммы для исходных веществ:

Уравнение (2.14) называется уравнением Кирхгофа (в дифференциальном виде).

Температурный коэффициент энтальпии реакции больше нуля, т.е. энтальпия реакции возрастает с ростом температуры, если  $\mathrm{D}C_{\scriptscriptstyle P}>0$ , и меньше нуля (энтальпия с температурой уменьшается), если  $DC_P < 0$ , и не зависит от температуры, если  $DC_p = 0$ .

Для получения расчетной формулы для определения  $\mathbf{D}\boldsymbol{H}_{p-\mathbf{u}u}^{0}$  при любой температуре уравнение (2.14) необходимо проинтегрировать, для чего надо знать зависимость теплоемкости каждого участника реакции от температуры, которая обычно выражается приближенными эмпирическими уравнениями типа:

$$C_P = a_0 + a_1 \times T + a_2 \times T^2$$
 (большинство органических веществ), (2.15)

$$C_p = a_0 + a_1 \times T + \frac{a_2}{T^2}$$
 (неорганические вещества). (2.15a)

Подставляя (2.15) в (2.14), получаем:

$$\overset{\text{and}}{\underset{\overset{\bullet}{e}}{\text{min}}} \frac{DH_{p-uuu}^{0}}{\P T} \frac{\ddot{o}}{\ddot{g}} = Da + Da_{1} \times T + Da_{2} \times T^{2},$$

где:  $\mathbf{D}a_0 = \dot{\mathbf{a}} \left( u_i \times a_{0i} \right)_{npoo} - \dot{\mathbf{a}} \left( u_i \times a_{0i} \right)_{ucx}$  и аналогично  $\mathbf{D}a_1$  и  $\mathbf{D}a_2$ .

Интегрируя выражение:

$$\mathbf{\hat{o}}\P\left(\mathbf{D}\boldsymbol{H}_{p\text{-}\textit{циu}}^{0}\right) = \mathbf{\hat{o}}\mathbf{D}\boldsymbol{a}_{0} \times \boldsymbol{dT} + \mathbf{\hat{o}}\mathbf{D}\boldsymbol{a}_{1} \times \boldsymbol{T} \times \boldsymbol{dT} + \mathbf{\hat{o}}\mathbf{D}\boldsymbol{a}_{2} \times \boldsymbol{T}^{2} \times \boldsymbol{dT}$$
, получаем 
$$\mathbf{D}\boldsymbol{H}_{T}^{0} = \mathbf{D}\boldsymbol{a}_{0} \times \boldsymbol{T} + \frac{\mathbf{D}\boldsymbol{a}_{1}}{2} \times \boldsymbol{T}^{2} + \frac{\mathbf{D}\boldsymbol{a}_{2}}{3} \times \boldsymbol{T}^{3} + \boldsymbol{const} \; .$$

Для нахождения константы интегрирования надо знать тепловой эффект реакции при какой-либо температуре, например при 298 К (рассчитывается по стандартным энтальпиям образования). Тогда

$$DH_T^0 = DH_{298}^0 + Da_0 \times (T - 298) + \frac{Da_1}{2} \times (T^2 - 298^2) + \frac{Da_2}{3} \times (T^3 - 298^3). \quad (2.16)$$

В узком диапазоне температур для расчета энтальпии реакции можно пользоваться модификацией уравнения (2.11):

$$DH_{T_2}^0 = DH_{T_1}^0 + D\overline{C_p} \times (T_2 - T_1),$$

$$D\overline{C}_p = (\dot{a}u_i\overline{C}_{pi})_{npoo} - (\dot{a}u_i\overline{C}_{pi})_{ucx},$$
(2.17)

где:  $\overline{C}_{pi}$  — средняя теплоемкость і́-го вещества в интервале температур Т—298К.

Аналогично рассчитывается изохорно-изотермический тепловой эффект химической реакции  $\mathbf{D} U_T^0$ , только через изохорную теплоемкость химической реакции  $\mathbf{C}_V$ , соответственно, и коэффициенты в уравнении (2.16) будут другими.

#### Вопросы для самоконтроля.

- 1. Почему химические процессы сопровождаются выделением или поглощением теплоты?
- 2. Является ли теплота и работа функциями состояния?
- 3. Как изменяется внутренняя энергия в экзо- и эндотермических процессах? Можно ли определить абсолютное значение внутренней энергии. энтальпии системы?
- 4. Может ли стандартная энтальпия образования быть равной энтальпии
- сгорания этого же вещества?

  5. Тепловой эффект какого из приведенных ниже процессов является образования жидкого бензола?

a) 
$$C_{(n)(e^{-2ip\cdot})} + \frac{1}{2}H_{2(\cdot)} = \frac{1}{6}C_6H_{6(nc)};$$

- 6)  $C_2 H_{2(r)} = C_6 H_{6(sc)};$
- B)  $6C_{(me.)} + 3H_{2(c)} = C_{\epsilon}H_{6(se)};$
- r)  $6C_{(ma.)} + 3H_{2(x)} = C_6H_{6(x)}$ .
- 6. Почему энтальпии растворения разных веществ могут иметь разные знаки?
- 7. Почему тепловые эффекты реакции нейтрализации сильных кислот сильными основаниями одинаковы, а слабых кислот слабыми основаниями - отличаются?
- 8. При накачивании велосипедной шины ручным насосом температура газа внутри заметно повышается. Объясните этот эффект.
- 9. Найдите стандартную энтальпию образования жидкого гептана С<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, если его стандартная энтальпия сгорания равна - 4810, а стандартные энтальпии сгорания графита (тв) и водорода (г) равны, соответственно, - 393 и 286 кДж/моль.
- 10.Сжигание 1 моля глюкозы при 101,3 кПа и 298 К до конечных продуктов дает 1801,69 кДж теплоты. Рассчитайте стандартную энтальнию образования глюкозы. Необходимые данные возьмите из справочников по стандартным термодинамическим функциям веществ.
- 11.Для реакции  $2H_{2(r)} + O_{2(r)} = 2H_2O_{(ж)}$  изобарные стандартные теплоемкости кислорода, водорода и воды равны, соответственно, 29,36; 28,84; 75,30 Дж/(моль:К). Считая, что теплоемкости веществ не зависят от температуры, рассчитайте тепловой эффект этой реакции при 423 К.
- 12.Вычислите тепловой эффект реакции  $MgSO_{4(rB)} + 7H_2O_{(w)} =$  $MgSO_4\cdot 7H_2O_{(тв)}$ , если интегральные энтальпии растворения соли и кристаллогидрата равны, соответственно, 84,85 и 16,1 кДж/моль.

#### ЛЕКЦИЯ 3

#### ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

#### 3.1. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы

Первое начало (закон) термодинамики, с которым мы познакомились в предыдущей лекции, часто не дает ответа на вопрос: возможно ли самопроизвольное протекание процесса в нужном направлении, и, если возможно, то с какой полнотой он протекает. Например, может ли брусок металла сам собой, т.е. без затрат энергии извне, нагреться с одного конца и охладиться с другого? Здесь нет ничего, противоречащего первому закону термодинамики (энергия, приобретенная на одном конце бруска, точно равна потере энергии на другом конце). Но опыт отрицает данный переход теплоты, т.е. такой процесс не может быть самопроизвольным.

Все самопроизвольные процессы, как уже отмечалось, имеют одностороннюю направленность и протекают без затрат энергии извне: теплота переходит от более горячего тела к более холодному, газы стремятся занять больший объем и т.п. Можно выделить ряд признаков самопроизвольного процесса:

#### 1. Часть энергии переходит в теплоту.

Никогда не наблюдается самопроизвольного полного превращения теплоты в механическую, электрическую, световую и другие виды энергии. Идет «деградация» энергии в состояние с беспорядочным, тепловым движением частиц.

- 2. Самопроизвольные процессы можно использовать для получения полезной работы, т.е. в конечном состоянии система имеет меньший запас энергии.
- 3. Самопроизвольные процессы <u>термодинамически необратимы</u>: систему нельзя вернуть в исходное состояние, не произведя изменений или в ней, или в окружающей среде.
- 4. В самопроизвольном процессе <u>начальное состояние менее вероятно</u>, по сравнению с каждым последующим, и наименее вероятно, по сравнению с конечным состоянием.

Какие из процессов в рассматриваемой системе при заданных параметрах состояния могут протекать самопроизвольно, определяет второй закон термодинамики. Он отвечает на вопрос, каково количество работы, которая может быть получена при этом, каков предел возможного течения процесса. Нетрудно сообразить, что самопроизвольный процесс взаимодействия между частями системы возможен только в направлении выравнивания фактора интенсивности (температуры, давления, потенциала и т.п.) во всех частях

системы.

Второй закон дает возможность определить, каковы должны быть внешние условия, чтобы химический процесс мог проходить в нужном направлении и в требуемой степени. Такая возможность имеет большое значение и в решении теоретических проблем физической химии, и для решения разнообразных практических задач.

# 3.2.Термодинамически обратимые процессы

Все естественные и реальные процессы, протекающие в природе, являются необратимыми.

С точки зрения термодинамики, процесс называется обратимым только в том случае, если любую часть системы можно вернуть в исходное состояние, причем в окружающей среде при этом никаких изменений не произойдет. Обратимыми являются процессы, идущие под действием ничтожных (бесконечно малых) движущих сил, так что в любой момент времени система находится в термодинамическом равновесии.

В циклическом процессе: 1 U 2, если  $1 \rightarrow 2$  – естественный процесс и, следовательно, необратимый, то невозможно провести обратный процесс:  $2 \rightarrow 1$ , не вызвав каких-либо изменений в остальной части вселенной.

Таким образом, реальный, естественный (самопроизвольный) процесс не может быть обратимым, с точки зрения термодинамики.

Самопроизвольный процесс тем более вероятен (возможен), чем большую работу может совершить система при его осуществлении. Поэтому за меру химического сродства (возможности протекания самопроизвольного процесса) между веществами принимают максимальную работу реакций. Максимальная работа химической реакции  $A_{max}$  представляет собой ту работу, которую можно получить в результате химической реакции, если реальный необратимый процесс заменить процессом эквивалентным, но обратимым, результатом которого является переход из заданного начального состояния в конечное (многие реакции могут быть проведены обратимо в гальваническом элементе с большим сопротивлением). Мы вернемся к максимальной работе, когда будем TBOOCHTO, рассматривать энергию Гиббса химической реакции.

#### 3.3. Энтропия и термодинамическая вероятность системы

Состояние любой системы можно охарактеризовать с двух разных сторон: 1) указать такие непосредственно измеряемые свойства вещества, как температура, давление и т.п.; это характеристики макросостояния вещества; 2) указать мгновенные характеристики каждой частицы вещества – ее положение в пространстве, скорость и т.п.; это характеристики микросостояния вещества. Реальные тела состоят из огромного числа частиц, и данному макросостоянию различных микросостояний. отвечает колоссальное число Это

микросостояний называется <u>термодинамической вероятностью состояния</u> <u>системы W</u>. Таким образом, W есть число различных способов реализации данного макросостояния вещества.

Больцман предложил следующее уравнение:

$$S = k \times \ln W \,, \tag{3.1}$$

связывающее термодинамическую вероятность W с важным параметром системы S.

где: k — константа Больцмана, равная универсальной газовой постоянной, деленной на число Авогадро, т.е.  $k = \frac{R}{N}$ .

Таким образом, энтропия — величина, пропорциональная логарифму числа возможных микросостояний данной системы. Это — так называемое статистическое, вероятностное определение энтропии.

Энтропию измеряют в системе СИ в Дж/К, обычно относят к одному молю вещества, тогда ее единица измерения — Дж/(моль·К). В отличие от энтальпии и внутренней энергии, абсолютное значение энтропии можно определить, и оно, как следует из определения при T>0, всегда положительно. Энтропия, определенная при стандартных условиях, называется стандартной энтропией и обозначается  $S_{208}^{0}$ .

Что же характеризует энтропия?

Усложнение молекулы приводит к возрастанию энтропии. Так, стандартные энтропии атомарного, молекулярного кислорода и озона равны, соответственно, 161, 205 и 239 Дж/(моль·К). Энтропия веществ в газообразном состоянии намного больше, чем в жидком и твердом: стандартные энтропии газообразной, жидкой и твердой воды равны, соответственно, 198, 70 и 44 Дж/(моль·К). Чем больше твердость и больше степень дисперсности (измельченности) вещества, тем больше энтропия.

энтропия является Нетрудно сделать вывод, что Она неупорядоченности системы. растет с повышением состояния температуры, плавлении твердого вещества, кипении жидкости, при расширении идеального газа, т.е. при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией. Несложно определить, что в процессе превращения питательных веществ в живых организмах до конечных продуктов (см., например, уравнение окисления глюкозы) энтропия Наоборот, все процессы, связанные с увеличением должна возрастать. затвердевание, сжатие) упорядоченности (охлаждение, конденсация, сопровождаются уменьшением энтропии.

В соответствии с равенством (3.1) при переходе вещества из исходного состояния в конечное молярное изменение энтропии выражается уравнением

$$DS = S_{\kappa o \mu} - S_{u c x} = k \times \ln \frac{W_{\kappa o \mu}}{W_{u c x}}. \tag{3.2}$$

Так, для вещества, описываемого уравнением типа приведенного в п. 2.6:

$$DS_{p-uuu}^{o} = (dS_{A}^{o} + eS_{E}^{o} + ...) - (aS_{A}^{o} + bS_{B}^{o} + ...),$$
(3.3)

т.е. изменение энтропии в ходе реакции рассчитывается аналогично вычислению  $\Delta H^{\circ}$  и  $\Delta U^{\circ}$  согласно закону Гесса. Следует иметь в виду, что для простых веществ стандартная энтропия при 298 К не равна нулю и имеет конечное положительное значение.

В качестве примера приведем расчет изменения стандартной энтропии при окислении глюкозы:

$$DS_{298p-uuu}^{o} = 6S_{298CO_{2}(z)}^{o} + 6S_{298H_{2}O(3c)}^{o} - \left(S_{298C_{6}H_{12}C_{6}(p-p)}^{o} + 6S_{298O_{2}(z)}^{o}\right) = 6 \times 213,6 + 6 \times 69,9 - \left(264 + 6 \times 205\right) = 207 \frac{\text{A3Hc}}{K}$$

Полученное положительное значение свидетельствует о том, что в ходе этой реакции неупорядоченность системы возрастает.

#### 3.4. Второй закон термодинамики

Существует довольно много эквивалентных формулировок второго закона термодинамики. Приведем некоторые из них.

- 1. Энтропия изолированной системы возрастает в необратимом процессе.
- 2. Теплота не может самопроизвольно передаваться от более холодного тела к более горячему.
- 3. Невозможно построить машину, работающую циклически, которая бы превращала теплоту в работу, не производя при этом никаких других изменений в окружающих телах.
- 4. Каждая система, будучи предоставлена сама себе, в среднем меняется в сторону состояния с большей вероятностью.

Рассмотрим устройство из двух резервуаров, имеющих температуры  $T_1$  и  $T_2$  (  $T_1$  больше  $T_2$ ), между которыми помещена какая-то система, способная совершать работу A за счет теплоты Q, поступающей из резервуара 1 (рис. 3.1).

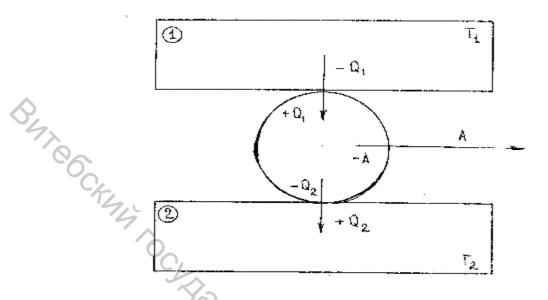


Рис. 3.1. Схема перехода теплоты в работу.

Так как работа, совершаемая системой  $A = Q_1 - Q_2$ , то эффективность превращения теплоты в работу η (коэффициент полезного действия тепловой машины) равен A/Q или для обратимо работающей машины

$$h = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}; \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}; \quad (3.4)$$

Из уравнения (3.4) видно, что  $\eta = 1$ , если  $T_2 = 0$  или  $T_1 = \infty$ . Оба условия практически не достижимы. Таким образом, КПД тепловой машины должен быть меньше единицы, т.е. невозможно полностью превратить теплоту в работу  $(Q_2 \neq Q_1)$  или невозможен перенос теплоты из области, где она распылена (Т2 -более низкая температура) в область, где она сконцентрирована  $(T_1$  – более высокая температура). Для необратимо работающей машины: 60C4707

$$A = Q_{1} - Q_{2}; \frac{Q_{1} - Q_{2}}{Q_{1}} < \frac{T_{1} - T_{2}}{T_{1}};$$

$$1 - \frac{Q_{2}}{Q_{1}} < 1 - \frac{T_{2}}{T_{1}}; \frac{Q_{2}}{Q_{1}} > \frac{T_{2}}{T_{1}};$$

$$\frac{Q_{2}}{T_{2}} > \frac{Q_{1}}{T_{1}}; \frac{Q_{2}}{T_{2}} - \frac{Q_{1}}{T_{1}} > 0.$$

В результате рассуждений мы пришли к формулировкам второго закона

термодинамики, и уравнение (3.4) является одной из его математических записей.

Если вспомнить, что масса и энергия (тепло) взаимосвязаны, можно пойти дальше. Не существует процесса, единственным результатом которого был бы перенос вещества из области с малой концентрацией в область с большей концентрацией, т.е., согласно второму закону, масса и энергия всегда стремятся рассредоточиться.

Уравнение (3.4) для обратимого процесса можно переписать как:

 $\frac{dQ_1}{T_1}$  -  $\frac{dQ_2}{T_2}$  = 0, т.е. величина  $\frac{dQ}{T}$ , называемая приведенной теплотой, не изменяется в ходе обратимого процесса (для любого обратимого цикла, протекающего через і стадий,  $\dot{a} \frac{\mathrm{d} Q_i}{T} = 0$ ).

Обозначим  $\frac{\mathrm{d} Q}{T}$  как dS, где S — некоторая функция состояния.  $dS = \frac{dQ_{\mathit{OEP}.}}{T} \,.$ 

$$dS = \frac{dQ_{OEP.}}{T}.$$
 (3.5)

Нетрудно догадаться, что S представляет из себя энтропию и выражение (3.5) является так называемым термодинамическим определением энтропии, есть приведенная виподтне процесса теплота термодинамически т.е. обратимого процесса.

В необратимом процессе коэффициент полезного действия меньше, чем в обратимом, и таким образом:

$$dS > \frac{dQ_{HEOEP.}}{T}, \tag{3.6}$$

т.е. часть теплоты идет на увеличение беспорядка в системе.

Для общего случая обратимых и необратимых процессов:

$$dS \stackrel{\circ}{=} \frac{\mathrm{d}Q}{T}.$$
 (3.7)

Неравенство (3.7) также является одной из форм математической записи второго закона термодинамики.

#### 3.5. Изменение энтропии как критерий направления процесса

Для изолированной системы внутренняя энергия и объем постоянны, т.е. dU = 0 и  $p \cdot dV = 0$  (нет обмена массы и энергии с окружающей средой).

Т.к.  $\delta Q = dU + p \cdot dV = 0$ , из выражения (3.6) следует, что dS > 0 для

необратимого процесса и dS = 0 для равновесного процесса.

Следовательно, изменение энтропии критерием самопроизвольности процесса в изолированной системе, в ней без затрат энергии извне возможен только такой процесс, в котором энтропия системы возрастает. И самопроизвольный процесс в такой системе протекает до тех пор, пока система не перейдет в равновесное состояние и рост энтропии прекратится, т.е. до состояния, в котором энтропия имеет максимальное <u>значение</u> и  $(dS)_{UV} = 0$  и  $(d^2S)_{UV} < 0$ .

Если в изолированной системе протекает только обратимый процесс, то согласно (3.5), dS = 0; в обратимом процессе энтропия системы постоянна.

Для закрытых и открытых систем ( $\delta Q \neq 0$ ) критерии dS = 0 для обратимых и dS > 0 для необратимых процессов не имеют силы, и изменение энтропии может быть как положительным, так и отрицательным.

#### 3.6. Постулат Планка. Вычисление энтропии

Всякое вещество имеет конечную положительную энтропию, однако при абсолютном нуле энтропия может стать равной нулю в случае идеальной кристаллической решетки индивидуального вещества. Тот предложил М. Планк (1912 г.), и он является одной из формулировок третьего закона термодинамики.

Третий закон объясняется на основе статистической механики. Для идеально упорядоченного кристалла при T = 0, W = 1 (один единственный способ размещения) и S = 0 (см. уравнение (3.1)).

больше нуля. Но сильно от нуля отличаться не будет, и обычно этой разницей пренебрегают.

температуре.

размещени. Энтропия реальных кр... е нуля. Но сильно от нуля отличаль. Брегают. Постулат Планка позволяет определить энтропию веществатуре. При постоянном давлении  $dS = \frac{dQ_{OEP.}}{T} = \frac{C_p \times dT}{T}$ , т.к.  $dQ_p = dH = C_p \times dT$ .

$$S_T - S_O = S_T = \overset{T}{\overset{C}{\overset{p}{0}}} \overset{C_p}{T} dT = \overset{T}{\overset{o}{\overset{p}{0}}} C_p \times d \left( \ln T \right), \tag{3.8}$$

или, в более общем виде, без перехода одной твердой модификации в другую

$$S_{T}^{o} = \mathbf{\hat{o}}_{0}^{T_{IJI}} \cdot \frac{C_{P(ms.)}^{o}dT}{T} + \frac{DH_{IIJ.}^{o}}{T_{IIJ.}} + \mathbf{\hat{o}}_{T_{IIJ.}}^{o} \cdot \frac{C_{P(sc.)}^{o}dT}{T} + \frac{DH_{IIJ.}^{o}}{T} + \frac{DH_{IIJ.}^{o}}{T} + \frac{DH_{IIJ.}^{o}}{T_{KIII.}} + \mathbf{\hat{o}}_{T_{KIII.}}^{o} \cdot \frac{C_{P(sas)}^{o}dT}{T}$$

где:  $T_{\Pi J.}$ ,  $T_{K U \Pi.}$  – температуры плавления и кипения;

 $C^{o}_{P(me)}, \ C^{o}_{P(se)}, \ C^{o}_{P(se3)}$  – теплоемкости в различных фазовых состояниях вещества;

 $\mathbf{D} H^o_{\Pi \Pi}$ ,  $\mathbf{D} H^o_{\Pi C \Pi}$ . — энтальпии плавления и испарения.

$$\mathrm{D}S_{\pmb{\phi}.\Pi.} = \frac{\mathrm{D}\pmb{H}_{\pmb{\phi}.\Pi.}}{\pmb{T}_{\pmb{\phi}.\Pi.}}. \tag{3.10}$$
 3.7. Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса

С одной стороны, частицы любого вещества, вследствие стремления системы к минимуму энергии, стремятся сблизиться и образовать прочные агрегаты. Это стремление системы при постоянных температуре и давлении отражает энтальпийный фактор, т.е. выгодны те процессы, где  $\Delta H < 0$ (энтальпия, следовательно, и энергия системы уменьшаются). С другой стороны, как следует из второго закона термодинамики, тепловое движение вызывает разброс частиц, распространяя их на возможно больший объем, т.е. наблюдается стремление системы к максимально возможному для данных условий беспорядку. Эту тенденцию отражает энтропийный фактор, т.е.  $\Delta S > 0$ (мера неупорядоченности системы растет). Для количественного сопоставления этих двух тенденций их нужно выразить в одинаковых единицах. Ранее этих двух тенденции из пумме ——— показано, что для изобарно-изотермического процесса  $DS = \frac{DH}{T}$  или  $DH = \frac{DH}{T}$  $DS \cdot T$ .

В состоянии равновесия обе тенденции одинаковы, энтальпийный и энтропийный факторы компенсируют друг друга, и справедливо отношение

$$DH = T \times DS$$
 или  $dH = TdS$ . (3.11)

Рассуждая аналогично в случае изохорно-изотермического обратимого процесса, получаем:

$$\mathbf{D}U = T \times \mathbf{D}S$$
 или  $dU = TdS$ . (3.12)

Выражение (3.11) и (3.12) являются <u>условиями термодинамического</u> <u>равновесия</u>. Для решения вопроса о возможности протекания реакции необходим общий критерий принципиальной осуществимости процесса. Попробуем его вывести, объединив оба рассмотренных закона термодинамики для процесса, протекающего при определённой постоянной температуре Т.

Из DS 
$$\stackrel{\circ}{=} \frac{Q_p}{T}$$
 и  $Q_p = DH$  вытекает, что DS  $\times T \stackrel{\circ}{=} DH$  или  $DH - T \times DS £ 0$ .

Разность между энтальпийным и энтропийным факторами для необратимого (самопроизвольного) процесса должна быть меньше нуля. Эту разность ( $\Delta H - T\Delta S$ ), являющуюся движущей силой химических процессов, протекающих при постоянных давлении и температуре, называют энергией Гиббса (G), или изобарно-изотермическим потенциалом (в честь американского ученого Гиббса) химической реакции, и обозначают DG.

Изменение этого потенциала не зависит от пути процесса и равно максимально полезной работе для обратимого изобарно-изотермического процесса (работе за вычетом работы против внешнего давления).

Таким образом, DG = DH - TDS. Условием принципиальной возможности самопроизвольного осуществления процесса в прямом направлении является неравенство:

$$DG_{p,T} < 0$$
 или  $dG_{p,T} = dH - T \times dS < 0$ . (3.13)

Чем лучше, охотнее вещества реагируют друг с другом, чем сильнее стремление к протеканию процесса, тем больше должно быть уменьшение энергии Гиббса. Если реакция осуществима в прямом направлении, то в обратном направлении она самопроизвольно протекать не может, т.к. в этом случае

$$\mathbf{D}G_{p,T} > \mathbf{0}$$
 или  $dG_{p,T} > \mathbf{0}$ , (3.14)

что является условием принципиальной невозможности процесса.

Любая химическая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к равновесию. Если в системе наступило истинное химическое равновесие, то дальнейшего изменения энергии Гиббса происходить не будет и

$$\mathbf{D}G_{n,T} = \mathbf{0}$$
 или  $dG_{n,T} = \mathbf{0}$  и  $(d^2G)_{n,T} > \mathbf{0}$ . (3.15)

Проанализируем уравнение

$$DG = DH - T \times DS$$
 или  $dG = dH - T \times dS$ . (3.16)

Допустим, что DH < 0 и DS > 0, т.е. реакция экзотермическая и идет с увеличением беспорядка в системе. Из уравнения (3.16) следует, что для такого процесса изменение энергии Гиббса всегда меньше нуля и самопроизвольный процесс возможен при любой температуре. И энтальпийный, и энтропийный факторы процесса способствуют его самопроизвольному протеканию.

При DH > 0 и DS < 0 изменение энергии Гиббса всегда больше нуля, самопроизвольный процесс невозможен; оба фактора не способствуют его протеканию.

При DH < 0 и DS < 0 энтальпийный фактор способствует протеканию процесса, а энтропийный – нет. Процесс возможен только, если DG < 0 или  $|DH| > |T \times DS|$ , т.е. в тех условиях, когда благоприятствующий протеканию энтальпийный фактор ктох бы процесса незначительно перекроет противодействие энтропийного фактора. Поскольку энтальпийный фактор слабо зависит от температуры, а энтропийный сильно растет с ее повышением, уменьшение температуры увеличивать будет самопроизвольного протекания процесса.

При DH > 0 и DS > 0, наоборот, процесс возможен только при TDS > DH, при этом DG < 0; протеканию процесса благоприятствует повышение температуры, т.к. энтропийный фактор способствует самопроизвольному процессу, а энтальпийный – нет.

Подобно энтальпии и внутренней энергии, абсолютное значение энергии Гиббса измерить невозможно, однако можно точно определить ее изменение, разность, DG в ходе различных процессов. Обычно пользуются аналогичной  $DH_f^0$  (см. п. 2.5) величиной  $\Delta G_f^0$  – стандартной энергией Гиббса образования соединений из простых веществ, и расчет энергии Гиббса реакции ведут по уравнению, аналогичному уравнению (2.7):

$$DG_{p-uuu}^{o} = \left(dDG_{fA}^{o} + eDG_{fE}^{o} + ...\right) - \left(aDG_{fA}^{o} + bDG_{fB}^{o} + ...\right), \tag{3.17}$$

причем значения энергии Гиббса образования простых веществ, определенные в стандартных условиях, равны нулю. Изменение энергии Гиббса, определенное при стандартных условиях, называется стандартной энергией Гиббса процесса и обозначается  $\mathbf{D}G_{298}^{\circ}$ .

Если для процесса известны  $DH^o$  и  $DS^o$ , то его энергию Гиббса можно рассчитать по уравнению (3.16). Так, для окисления глюкозы в стандартных условиях

$$DG_{298\,p\text{-}\,uuu}^{\circ} = DH_{298\,p\text{-}\,uuu}^{\circ} - T \times DS_{298\,p\text{-}\,uuu}^{\circ} = -2812,86 - 298 \times 207 \times 10^{-3} = -2751,17$$
 кДж.

Большое отрицательное значение энергии Гиббса процесса показывает,

что окисление глюкозы – процесс самопроизвольный, причем он возможен при любой температуре, т.к. оба фактора (и энтальпийный, и энтропийный) способствуют его протеканию и, скорее всего, он будет протекать при температурах выше 298 К.

Таким образом, знак изменения энергии Гиббса (изобарноизотермического потенциала) процесса свидетельствует о возможности его протекания, а абсолютное значение — о глубине его протекания, если, конечно, он возможен. К более подробному обсуждению этого вопроса мы еще вернемся в главе «Термодинамика химического равновесия».

Аналогично для <u>изохорно-изотермического потенциала</u> или <u>энергии</u> Гельмгольца:

$$\mathbf{D}F = \mathbf{D}U - T\mathbf{D}S$$
 или  $dF = dU - TdS$ . (3.18)

Условием самопроизвольного осуществления изохорно-изотермического процесса является

$$\mathbf{D}F_{v,r} < \mathbf{0}$$
 или  $dF_{v,r} < \mathbf{0}$ , (3.19)

а термодинамического равновесия —

$$DF_{v,T} = \mathbf{0}$$
 или  $dF_{v,T} = \mathbf{0}, (d^2F)_{v,T} > \mathbf{0}.$  (3.20)

## 3.8. Зависимость энергии Гиббса и энергии Гельмгольца от температуры

Если известна зависимость энтальпии (внутренней энергии) и энтропии от температуры, то легко вывести зависимость энергии Гиббса (Гельмгольца) от температуры. Выше было показано, что

$$G_T^o = H_T^o - T \times S_T^o$$

$$G_T^o - H_T^o = -T \times S_T^o$$

$$\frac{G_T^o - H_T^o}{T} = -S_T^o.$$

Зависимость изменения энтропии и энтальпии реакции выражается

уравнениями: 
$$DS_T^\circ = \overset{T}{\underset{0}{\overset{}{\circ}}} \frac{DC_P^o}{T} dT$$
 и  $DH_T^0 - DH_T^0 = \overset{T}{\underset{0}{\overset{}{\circ}}} DC_P^0 \times dT$ 

или для индивидуальных веществ:

$$S_T^o = \mathbf{\hat{o}}_0^T \frac{C_P^o dT}{T}; \ H_T^o - H_O^o = \mathbf{\hat{o}}_0^T C_P^o dT.$$

Вычтем из уравнения  $G_T^0 = H_T^0 - T \times S_T^0$   $H_O^o$  и разделим на Т:

$$\frac{G_{T}^{o} - H_{O}^{o}}{T} = \frac{H_{T}^{o} - H_{O}^{o}}{T} - S_{T}^{o} = \frac{1}{T} \times \mathring{\mathbf{o}}_{0}^{T} C_{P}^{o} dT - \mathring{\mathbf{o}}_{0}^{T} \frac{C_{P}^{o}}{T} dT, \qquad (3.21)$$
T.K. 
$$\frac{1}{T} \left( H_{T}^{0} - H_{0}^{0} \right) = \frac{1}{T} \mathring{\mathbf{o}}_{0}^{T} C_{P}^{0} dT \qquad \text{if} \quad S_{T}^{0} = \mathring{\mathbf{o}}_{0}^{T} C_{P}^{0} \frac{dT}{T}.$$

Величина  $\frac{G_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}$  — называется приведенным изобарным потенциалом вещества или функцией энергии Гиббса ( $\Phi$ ). В данном случае  $\Phi$  отнесена к 0 К. Для твердых тел, подчиняющихся третьему закону термодинамики, расчет ведется по зависимости изобарной теплоемкости от температуры, для газов — по суммам состояний. Величины —  $\frac{G_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}$  и  $H_T^{\circ} - H_0^{\circ}$  приводятся в таблицах.

Для реакции изменение приведенного изобарного потенциала  $\Phi$  равно (берем со знаком «минус»)

$$-\operatorname{D}_{\overset{\circ}{\mathsf{e}}}^{\overset{\circ}{\mathsf{e}}}\frac{-H_{\overset{\circ}{\mathsf{o}}}^{\overset{\circ}{\mathsf{o}}}}{T}\overset{\circ}{\overset{\circ}{\mathsf{g}}}=-\frac{\operatorname{D}G_{T}^{\overset{\circ}{\mathsf{o}}}}{T}+\frac{\operatorname{D}H_{\overset{\circ}{\mathsf{o}}}^{\overset{\circ}{\mathsf{o}}}}{T},$$

откуда

$$DG_{T}^{\circ} = D_{\xi}^{a} \frac{G_{T}^{\circ} - H_{0}^{\circ}}{T} \frac{\ddot{o}}{\dot{g}} \times T + DH_{0}^{\circ} = D_{\xi}^{a} \frac{G_{T}^{\circ} - H_{0}^{\circ}}{T} \frac{\ddot{o}}{\dot{g}} \times T + DH_{T}^{\circ} - D(H_{T}^{\circ} - H_{0}^{\circ}),$$

$$DH_{0}^{\circ} = DH_{T}^{\circ} - D(H_{T}^{\circ} - H_{0}^{\circ}). \tag{3.22}$$

Ф можно отнести и к стандартной температуре (298 К), тогда

$$\frac{G_{T}^{\circ} - H_{298}^{\circ}}{T} = \frac{H_{T}^{\circ} - H_{298}^{\circ}}{T} - S_{T}^{\circ} = \frac{1}{T} \times \mathring{\mathbf{o}} C_{p} dT - \mathring{\mathbf{o}} \frac{C_{p}}{T} dT.$$
(3.23)

Для изохорно-изотермических процессов:

$$DF_{T}^{\circ} = D_{\xi}^{a} \frac{F_{T}^{\circ} - U_{0}^{\circ} \ddot{o}}{T \dot{g}} \times T + DU_{0}^{\circ} = D_{\xi}^{a} \frac{T_{T}^{\circ} - U_{0}^{\circ} \ddot{o}}{T \dot{g}} \times T + DU_{T}^{\circ} - D(U_{T}^{\circ} - U_{0}^{\circ}).$$
(3.24)

В качестве иллюстрации вышеприведенных выкладок рассчитаем  $G^0_{298}-$ 

стандартный изобарно-изотермический потенциал реакции:

$$\boldsymbol{H}_{2(z)} + \frac{1}{2} \times \boldsymbol{O}_{2(z)} = \boldsymbol{H}_2 \boldsymbol{O}_{(z)}$$
 при 298 К.

Находим из справочной литературы (например, «Краткий справочник физико-химических величин». Под ред. Мищенко К.П. и Равделя А.А., 1983. М.-Л.: «Химия», с. 44) для 298 К:

$$H_2 O_{(z)}$$
  $H_{2(z)}$   $H_{2(z)}$   $\frac{1}{2} O_{2(z)}$   $-\frac{G_T^{\circ} - H_0^{\circ}}{T}$ , Дж/моль·К 155,50 102,17  $\frac{1}{2} \cdot 175,92$   $H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ , кДж/моль 9,96 8,47  $\frac{1}{2} \cdot 8,68$ 

$$-D_{\stackrel{.}{c}}^{\stackrel{.}{c}} \frac{G_{T}^{\circ} - H_{\stackrel{.}{0}}^{\circ}}{T_{\stackrel{.}{0}}^{\circ}} = 155,50 - {}_{\stackrel{.}{c}}^{e} 102,17 + \frac{1}{2} \times 175,92 \frac{\ddot{0}}{\dot{g}} = -34,63 \times 10^{-3} \text{ k.A.s.}/K$$

$$\left(H_{298}^{\circ} - H_{\stackrel{.}{0}}^{\circ}\right) = 9,96 - {}_{\stackrel{.}{c}}^{e} 8,47 + \frac{1}{2} \times 8,68 \frac{\ddot{0}}{\dot{g}} = -2,85 \text{ k.A.s.}$$

 $\mathbf{D}H_T^{\circ} = \mathbf{D}H_{298}^{\circ} =$  - **241,84** кДж/моль (стандартная энтальпия образования газообразной воды при 298 К), тогда

$$\begin{split} \mathrm{D}H_0^\circ &= \mathrm{D}H_{298}^\circ - \mathrm{D}\left(H_{298}^\circ - H_0^\circ\right) = -241,84 - \left(-2,85\right) = -238,99 \ \text{кДж} \\ \mathrm{D}G_T^\circ &= \mathrm{D}_{\mathsf{C}}^{\overset{\circ}{\mathsf{C}}} \frac{-H_0^\circ}{T} \overset{\ddot{\mathsf{O}}}{\overset{\dot{\mathsf{O}}}{\theta}} \times T + \mathrm{D}H = 298 \times 34,63 \times 10^{-3} - 238,99 = -228,67 \ \text{кДж}. \end{split}$$

#### 3.9. Понятие о характеристических функциях

Функции, через каждую из которых можно выразить в явной форме любое термодинамическое свойство системы, называются характеристическими. Термодинамическим свойством называется любое измеримое свойство макроскопической равновесной системы, которое может быть выражено как функция параметров термодинамического состояния системы. Характеристическими функциями являются термодинамические потенциалы. Для большей наглядности на рис. приведена схема, отражающая соотношение между термодинамическими функциями.

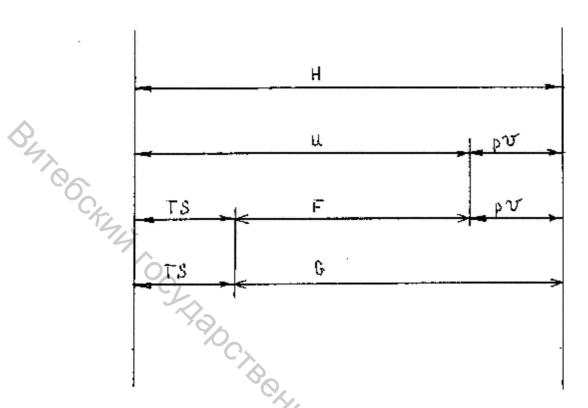


Рис. 3.2 Соотношение между термодинамическими

функциями. Для дифференциалов функций U, H, F и G

имеем: 
$$dU = TdS - pdV$$
,  $dH = TdS + Vdp$ ,  $dF = -SdT - pdV$ ,  $dG = -SdT + Vdp$ .

Дифференциалы этих функций полные, т.е. могут быть представлены как сумма частных дифференциалов:

$$dU = \overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}{\overset{\overset{\tiny $\alpha$}}}{\overset{\text{\tiny $\alpha$}}}}}}{\overset{\overset{\tiny $\alpha$}}{\overset{\overset{\tiny $\alpha$}}}}{\overset{$$

Сравнивая попарно уравнения для дифференциалов приведенных термодинамических функций, получаем:

$$\frac{1}{1} \underbrace{\frac{\alpha}{N}} \underbrace{\frac{W}{S}}_{\dot{\theta}_{V}} = T \qquad \frac{1}{1} \underbrace{\frac{\alpha}{N}} \underbrace{\frac{H}{S}}_{\dot{\theta}_{P}} = T 
\frac{1}{1} \underbrace{\frac{\alpha}{N}} \underbrace{\frac{W}{N}}_{\dot{\theta}_{S}} = -P \qquad \frac{1}{1} \underbrace{\frac{\alpha}{N}} \underbrace{\frac{H}{N}}_{\dot{\theta}_{S}} = V 
\frac{1}{1} \underbrace{\frac{\alpha}{N}} \underbrace{\frac{W}{N}}_{\dot{\theta}_{S}} = -P \qquad \frac{1}{1} \underbrace{\frac{\alpha}{N}} \underbrace{\frac{H}{N}}_{\dot{\theta}_{S}} = V 
\frac{1}{1} \underbrace{\frac{\alpha}{N}} \underbrace{\frac{W}{N}}_{\dot{\theta}_{S}} = -S \qquad \frac{1}{1} \underbrace{\frac{\alpha}{N}} \underbrace{\frac{W}{N}}_{\dot{\theta}_{P}} = -S \qquad (3.25)$$

$$\frac{1}{1} \underbrace{\frac{\alpha}{N}} \underbrace{\frac{W}{N}}_{\dot{\theta}_{T}} = -P \qquad \frac{1}{1} \underbrace{\frac{\alpha}{N}} \underbrace{\frac{W}{N}}_{\dot{\theta}_{T}} = V$$

Из уравнений (3.25) хорошо видно, что энтальпия, внутренняя энергия, Гиббса. энергия Гельмгольца лействительно энергия являются характеристическими функциями.

Отметим, что в самопроизвольных процессах характеристические функции стремятся к экстремуму: H, U, G, F – минимуму, а S – к максимуму.

#### 3.11. Химический потенциал и направленность процесса

Все вышерассмотренные закономерности химической термодинамики относились к закрытым системам. При рассмотрении систем, состоящих из двух или более веществ, следует перейти к открытым системам, где состав и масса непостоянны вследствие химической реакции.

Изменение состава влияет на условия существования компонента и, соответственно, на их термодинамические свойства. Поэтому изобарный потенциал в таких системах является функцией не только температуры и давления, но и количеств  $n_1, n_2, ..., n_i$  молей компонентов, т.е. G $= f(T, p, n_1, n_2, ..., n_i).$ 

$$f, p, n_1, n_2, ..., n_j).$$

$$dG = \frac{\alpha}{\xi} \frac{\P G}{\P T} \frac{\ddot{o}}{\dot{g}_{p,N}} \times dT + \frac{\alpha}{\xi} \frac{\P G}{\P p} \frac{\ddot{o}}{\dot{g}_{T,N}} \times dp + \frac{\alpha}{\xi} \frac{\P G}{\P n_1} \frac{\ddot{o}}{\dot{g}_{p,T,\dot{a}} n_j} \times dn_1 + \frac{\alpha}{\xi} \frac{\P G}{\P n_2} \frac{\ddot{o}}{\dot{g}_{p,T,\dot{a}} n_j} \times dn_2 + ... + \frac{\alpha}{\xi} \frac{\P G}{\P n_i} \frac{\ddot{o}}{\dot{g}_{p,T,\dot{a}} n_j} \times dn_i$$

$$(3.26)$$
Величина 
$$\frac{\alpha}{\xi} \frac{\P G}{\P n_i} \frac{\ddot{o}}{\dot{g}_{p,T,\dot{a}} n_j}, \text{ отнесенная к одному молю і-го компонента,}$$

является молярной парциальной энергией Гиббса (изобарного потенциала) данного компонента. Так как G имеет смысл химической энергии при

данного компонента. Так как – постоянных температуре и давлении, то частная производная  $\xi^{\P G} = \frac{\ddot{g}}{\eta n_i} \frac{\ddot{g}}{\dot{g}}_{p,T,\dot{a}n}$ 

называется химическим потенциалом компонента т. Таким образом,

$$\boldsymbol{m}_{i} = \frac{\boldsymbol{x} \boldsymbol{\P} \boldsymbol{G} \, \ddot{\mathbf{o}}}{\boldsymbol{\xi} \, \boldsymbol{\eta} \boldsymbol{n}_{i} \, \boldsymbol{\phi}_{p,T,\dot{\boldsymbol{\alpha}} \, \boldsymbol{n}_{i}}}.$$
(3.27)

Смысл химического потенциала в том, что он является мерой изменения свободной энергии при бесконечно малом изменении количества данного компонента.

Другими словами, химический потенциал равен приращению энергии Гиббса (изобарного потенциала) раствора, происходящего при добавлении одного моля данного компонента к такому большому количеству раствора, что при постоянных давлении и температуре его состав практически не меняется.

Попробуем показать, что химический потенциал является критерием направления процесса.

$$dG = -SdT + VdP + \dot{a} m_i dn_i$$

При постоянных температуре и давлении

$$dG = \dot{\mathbf{a}} \,\mathbf{m}_i \times d\mathbf{n}_i \,. \tag{3.29}$$

Для закрытой системы dG = 0 при равновесии и dG < 0 при протекании самопроизвольного процесса. Эти условия сохраняют силу и для открытой системы. Таким образом, условие равновесия:

$$\dot{\mathbf{a}} \, \mathbf{m}_{i} \times d\mathbf{n}_{i} = \mathbf{0} \,. \tag{3.30}$$

Для обратимого перехода  $dn_i$  моль компонента I из фазы  $\alpha$  в равновесную с ней фазу  $\beta$  уравнение (3.30) принимает вид:

$$- m_i^a \times dn_i + m_i^b \times dn_i = 0$$

или

$$\mathbf{m}_i^a = \mathbf{m}_i^b \,. \tag{3.31}$$

Т.е. мы получили критерий фазового равновесия: при равновесии химический потенциал каждого компонента во всех фазах одинаков.

Если в гетерогенной системе происходит самопроизвольное перераспределение вещества между фазами или в гомогенной системе самопроизвольно протекает прямая реакция, то изобарный потенциал должен

$$\dot{\mathbf{a}} \, \mathbf{m}_{i} \times d\mathbf{n}_{i} < \mathbf{0} \,. \tag{3.32}$$

Неравенство (3.32) — <u>условие возможности протекания самопроизвольного процесса</u>. Для двухфазной системы, в которой  $dn_i$  моль компонента і переходит из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$ :

$$- m_i^a \times dn_i + m_i^b \times dn_i < 0 \text{ и } m_i^a > m_i^b, \tag{3.33}$$

т.е. при постоянных температуре и давлении вещество будет самопроизвольно переходить из фазы, где оно имеет более высокий химический потенциал, в фазу, где его химический потенциал ниже. Применим неравенство (3.32) к гомогенной системе, в которой самопроизвольно протекает химическая реакция:

$$aA + eB \otimes cC + d\mathcal{I}$$

$$DG = \dot{a} (n_i \times m_i)_{npool} - \dot{a} (n_j \times m_j)_{ucx};$$

$$DG = (c \times m_C + d \times m_{\mathcal{I}}) - (a \times m_A + b \times m_B) < 0,$$

где  $v_i$ ,  $v_j$  – стереохимические коэффициенты, соответственно, продуктов реакции и исходных веществ.

$$c\mathbf{m}_{c} + d\mathbf{m}_{A} < a\mathbf{m}_{A} + a\mathbf{m}_{B}. \tag{3.34}$$

Неравенство (3.34) — <u>условие возможности протекания прямой реакции</u>: только в сторону уменьшения химического потенциала вещества. При равновесии:

$$DG = 0 \text{ M } cm_C + dm_A = am_A + am_B.$$

Зависимость химического потенциала идеального газа от давления при постоянной температуре выражается уравнением:

$$m_i = m_i^{\circ} + RT \ln p_i, \qquad (3.35)$$

где:  $m_i^{\circ}$  - химический потенциал газа і при выбранной температуре и давлении p=1 атм, т.е. <u>стандартный химический потенциал</u>, зависящий от природы компонента и температуры, но не зависящий от давления.

Если P — общее давление газовой смеси, то парциальное давление его i-го компонента пропорционально его молярной доле  $N_i$ ,  $P_i = P \cdot N_i$  и

$$m_i = \acute{g} m_i^{\circ} + RT \ln P \grave{H} + RT \ln N_i = m_P^{\circ} + RT \ln N_i.$$
 (3.36)

#### 3.10. Изменение характеристических функций в химических реакциях

В п. 3.7 мы подробно разобрали связь изменения энергии Гиббса химической реакции с изменениями энтальпии и энтропии процесса. Поэтому в настоящем разделе мы ограничиваем приведением таблицы возможных изменений характеристических функций в химических реакциях.

$\Delta H (\Delta U)$	$\Delta s$	$\Delta G (\Delta F)$	
0	> 0	< 0	Процесс возможен
>0	0	> 0	Процесс невозможен
0	< 0	>0	Процесс невозможен
< 0	0	< 0	Процесс возможен
>0	>0	Может быть	Процесс возможен при
	<b>₩</b>	< 0 и > 0	высокой температуре
> 0	< 0	> 0	Процесс невозможен
< 0	>0	< 0	Процесс возможен
< 0	>0	Может быть	Процесс возможен при
	(X)	> 0 N < 0	низкой температуре
			Процесс возможен Процесс возможен при низкой температуре

#### Вопросы для самоконтроля

- 1. Может ли самопроизвольный процесс быть обратимым с точки зрения термодинамики? Почему?
- Может ли хими сель зрения термодинамики?
   Приведите и проанализируйте уравнение Больцмана.

   Алиницы измерения энтропии. 2. Может ли химически обратимый процесс быть обратимым с точки

  - 5. Сравните стандартные мольные энтропии алмаза и графита; твердого, жидкого и газообразного кислорода.
  - 6. Можно ли вею энергию, соответствующую изменению энтальпии химической реакции, использовать для совершения полезной работы; всю работу химической реакции превратить в теплоту?
  - 7. Качественно оцените изменение энтропии в стандартных условиях в процессах:
    - a)  $CO_{2(2)} + H_2O_{(3c)} \Leftrightarrow H_2CO_{3(p-p)}$
    - 6)  $CH_3COOH_{(p-p)} \Leftrightarrow CH_3COO_{(p-p)} + H^+_{(p-p)}$
    - B)  $Ca_3(PO_4)_{2(ma)} \Leftrightarrow 3Ca^{2+}_{(p-p)} + 2PO_4^{3-}_{(p-p)}$
    - $\Gamma$ )  $2H_{2(z)} + 3O_{2(z)} \Leftrightarrow 2O_{2(z)} + 2H_2O_{(z)}$
  - 8. Рассчитайте изменение энтропии в стандартных условиях для реакции:  $C_6H_{12}O_{6(p-p)}+6O_{2(z)}=6CO_{2(z)}+6H_2O_{(3ic)}$ .  $S_{298C_6H_{12}O_{6(p-p)}}$ в справочниках стандартных термодинамических функций. Способствует ли изменение энтропии самопроизвольному протеканию этого процесса в прямом направлении в стандартных условиях?
  - 9. Предположив, что ваш организм работает как тепловая машина, рассчитайте, сколько полезной работы может быть получено при

превращении в организме (уравнение задания 8) 0,54 кг глюкозы. Условия считать стандартными,  $\Delta G_{298,C_6H_{12}O_{6(\mu,\mu)}}^{\circ} = 914,54 \ кДж/моль.$ 

10. В старину для приготовления пищи использовали «водяной газ», который получали по реакции:

$$H_2O_{(z)}+C_{(zpa\phi)} \Leftrightarrow CO_{(z)}+H_{2(z)}.$$

Используя значения стандартных термодинамических функций для каждого компонента реакции, определите, может ли эта реакция идти слева направо при 298 К. Если нет, то при какой температуре она станет возможной? Принять, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

- 11. Опишите систему, в которой осуществляется переход тепла от холодного тела к горячему за счет внешней движущей силы.
- 12. Какое из чистых кристаллических веществ  $H_2$ , HD,  $CH_4$  может обладать остаточной энтропией при 0 К?
- 13. Мольная теплоемкость бромида калия выражается уравнением:

$$Cp = 48,32 + 13,88 \cdot 10^{-3} T$$
 (Дэк/моль K).

Найдите изменение энтропии 1 моль бромида калия при обратимом нагревании от 298 до 500 K.

14. Мольная энтальпия плавления льда при 273,15 К и 101,3 кПа равна 6,03 кДж/моль. Рассчитайте мольную энтропию плавления и сравните ее с мольной энтропией испарения воды.

#### ЛЕКЦИЯ 4

#### ТЕРМОДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

#### 4.1. Краткая характеристика состояния химического равновесия

Изучение химических реакций позволяет сделать вывод о том, что наряду с процессами, протекающими в одном направлении (химически необратимые), встречаются и такие, которые, начав протекать в одном направлении, затем идут в обоих взаимопротивоположных направлениях (химически обратимые).

В принципе, все химические реакции можно считать обратимыми, рассматривая необратимые реакции как частный случай обратимых, в которых сильно преобладает реакция, идущая в одном направлении.

Обратимая химическая реакция заканчивается установлением <u>химического равновесия</u>. Его основными признаками являются:

- 1) равенство скоростей прямой и обратной реакций;
- 2) постоянство концентраций всех веществ, участвующих в процессе;
- 3) количество продукта реакции, образующегося в единицу времени в единице объема системы, равно его количеству, снова превращающемуся в исходные вещества;
  - 4) потенциальная энергия системы минимальна.

С точки зрения формальной термодинамики, химическая реакция не может быть обратимой, т.к. прямой и обратный процесс в ней протекают с конечными скоростями. Однако, можно представить, что реакции в прямом и направлениях ИДУТ через смежные равновесные обратном бесконечно медленно, т.е. термодинамически обратимо. Тогда к ним можно применить общие условия термодинамического равновесия и рассчитать максимальную работу  $A'_{max} = -DG - меру <u>химического сродства</u>. По$ положительной величине максимальной работы или убыли энергии Гиббса преимущественном направлении обратимой реакции, которое приближает систему к равновесному состоянию. Таким образом, знаки  $A'_{max}$  и DG критерием смещения равновесия являются (преимущественного направления обратимой реакции). Так, если  $A'_{max} > 0$  и DG < 0, то процесс смещен в сторону прямой реакции (ее продуктов) или преобладает прямая реакция; если  $A'_{max} < 0$  и DG > 0 — процесс протекает в сторону обратной реакции (исходных веществ), т.е. преобладает обратная реакция; при  $A'_{max} = 0$  и DG = 0 – прямой и обратный процессы равновероятны, система находится в состоянии равновесия.

При постоянной температуре максимальная работа  $A_{\max}$ , произведенная в результате самопроизвольной прямой или обратной реакций, а, соответственно, и изменение энергии Гиббса зависят от разницы концентраций исходных веществ и продуктов реакции и их природы. Исходные концентрации задаются произвольно и, следовательно, известны. По ним можно вычислить равновесные концентрации и выход продуктов реакции, который будет тем

больше, чем выше абсолютные значения  $A'_{max}$  и DG. Таким образом, значения  $A'_{max}$  и DG являются критерием глубины протекания (смещения равновесия) реакции или выхода ее продуктов.

Вычисление максимальной работы  $A_{\max}$  (или DG) через концентрации реагирующих веществ или, наоборот, определение положения равновесия по известной величине  $A'_{\max} = -DG$  составляют две главные задачи в термодинамике химического равновесия.

Фундаментальным термодинамическим условием химического равновесия, как отмечалось в предыдущей главе, является

$$\mathbf{D}G = 0 \text{ if } \mathbf{\dot{a}} \mathbf{m}_{i} \times d\mathbf{n}_{i} = \mathbf{0}. \tag{4.1}$$

#### 4.2. Константа химического равновесия и способы ее выражения

Равновесие в обратимых химических реакциях описывается <u>законом</u> действующих масс, открытом в 1867 г. Гульдбергом и Вааге. Если концентрации или парциальные (частичные) давления веществ малы, то для гомогенной реакции при постоянной температуре отношение произведения равновесных концентраций (парциальных давлений) продуктов реакции к произведению равновесных концентраций (парциальных давлений) исходных веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, постоянно.

Это отношение называется константой химического равновесия. Так, для произвольной обратимой химической реакции

мои химической реакций
$$aA + aB + ... \hat{\mathbf{U}} cC + d\mathcal{J} + ...$$

$$K_{C} = \frac{[C]^{c} \times [\mathcal{J}]^{o} ...}{[A]^{a} \times [B]^{c} ...} = \frac{k_{1}}{k_{2}},$$
(4.2)

где: [А] – равновесная концентрация вещества А и так далее;

 $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости прямой и обратной реакции, соответственно, индекс «с» при K означает, что константа равновесия выражена через концентрации.

Проанализируем выражение (4.2).

Нетрудно установить, что если  $[C]^c [\mathcal{I}]^o > [A]^a [B]^e$ , т.е. в равновесной смеси преобладают продукты реакции, то K > 1; при  $[A]^a [B]^e > [C]^c [\mathcal{I}]^o - K < 1$  (преобладают исходные вещества). Таким образом, численное значение константы равновесия характеризует направление и степень смещения равновесия в сторону продуктов реакции или исходных веществ или, другими словами, выход продуктов реакции. Чем сильнее K отличается от единицы (в большую или меньшую стороны), тем сильнее смещено равновесие в сторону прямой или обратной реакции.

Еще раз отметим, что константа равновесия не зависит от концентраций веществ, а определяется лишь природой системы и температурой, т.е. является количественной характеристикой данного равновесия.

Если реакция протекает в газовой фазе, то, наряду с выражением (4.2), для константы равновесия можно записать выражение через парциальные равновесные давления участвующих в реакции газов ( $p_A$ ,  $p_B$ ,  $p_C$ ,  $p_A$ ...):

$$K_p = \frac{P_C^c \times P_A^d \dots}{P_A^d \times P_B^d \dots}.$$
 (4.3)

$$K_p = \frac{P_C^c \times P_A^d \dots}{P_A^a \times P_B^e \dots}. \tag{4.3}$$
 Учитывая, что  $P_i = \frac{n_i}{V_i} \times RT = C_i \times RT$ , получаем: 
$$K_p = \frac{C_C^c \times (RT)^c \times C_A^d \times (RT)^d \dots}{C_A^a \times (RT)^a \times C_B^e \times (RT)^e \dots} = K_C \times (RT)^{c+d+\dots-(a+e+\dots)}. \tag{4.4}$$

 $K_C = K_P$  только в том случае, если a+s+...=c+d+..., т.е. реакция идет без изменения числа молей реактантов. Аналогично – через молярные доли  $(N_i)$ :

$$K_N = \frac{N_C^c \times N_A^d \dots}{N_A^a \times N_B^a \dots}.$$
 (4.5)

Учитывая, что  $P_i = P \cdot N_i$  (P – общее давление), получаем:

$$\boldsymbol{K}_{N} = \boldsymbol{K}_{P} \times \boldsymbol{P}^{-\frac{1}{2}(c+d+\ldots)-(a+\epsilon+\ldots)\frac{1}{2}} = \boldsymbol{K}_{C} \times \boldsymbol{e}^{\frac{2}{2}} \times \boldsymbol{R}^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{e}^{\frac{1}{2}(c+d+\ldots)-(a+\epsilon+\ldots)\frac{1}{2}}. \tag{4.6}$$

Если реакция протекает в реальном, т.е. не в сильно разбавленном растворе, в котором наблюдаются отклонения от идеальных растворов, то вместо концентраций в выражение для константы равновесия вводятся так связанные с называемые активные концентрации или активности a<sub>i</sub>, концентрацией соотношением:

$$a_i = g_i \times c_i$$

где:  $\gamma_i$  – коэффициент активности (учитывают межчастичное взаимодействие), обычно ≤ 1.

$$K_{a} = \frac{a_{C}^{c} \times a_{\mathcal{A}}^{d} \dots}{a_{A}^{a} \times a_{B}^{e} \dots} = \frac{C_{C}^{c} \times C_{\mathcal{A}}^{d} \dots}{C_{A}^{a} \times C_{B}^{e} \dots} \times \frac{g_{C}^{c} \times g_{\mathcal{A}}^{d} \dots}{g_{A}^{a} \times g a_{B}^{e} \dots} = K_{C} \times \frac{g_{C}^{c} \times g_{\mathcal{A}}^{d} \dots}{g_{A}^{a} \times g_{B}^{e} \dots}.$$

$$(4.7)$$

#### 4.3. Константа равновесия гетерогенных реакций

Равновесия, в которых принимают участие вещества, находящиеся в двух или нескольких физических состояниях (агрегатных), называются гетерогенными равновесиями.

Рассмотрим, как влияет на вид выражения для константы равновесия наличие одного или нескольких реагентов и продуктов реакции в твердом или жидком состоянии. В качестве примера возьмем гетерогенный процесс:

$$FeO_{(me)} + CO_{(2)} \hat{U} FeO_{(me)} + CO_{2(2)},$$

для которого, исходя из закона действующих масс, можно записать:

$$K_p = \frac{P_{Fe} \times P_{CO_2}}{P_{Fe} \times P_{CO}}$$
 или  $K_p \times \frac{P_{FeO}}{P_{Fe}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ .

Парциальное давление каждого из твердых (или жидких) веществ постоянно, как и постоянно давление насыщенного пара этого вещества при заданной температуре. Эти постоянные величины можно ввести в константу равновесия, и она, таким образом, будет определяться равновесными парциальными давлениями только газообразных участников реакции, т.е.

$$m{K}_p' = rac{m{P}_{CO_2}}{m{P}_{CO}}$$
 , где  $m{K}_p' = m{K}_p imes rac{m{P}_{FeO}}{m{P}_{Fe}}$  .

Еще проще записывается выражение для константы равновесия реакций, где только одно вещество находится в газовой фазе, например, для реакции

$$CaCO_{3(me)} \hat{U} CaO_{(me)} + CO_{2(2)} K_p = P_{CO_3}$$

т.е. константа равновесия равна давлению углекислого газа над CaCO<sub>3</sub> и CaO.

Так как константа равновесия зависит от температуры, то в реакциях этого типа давление газообразного продукта реакции тоже зависит от температуры. В этом случае  $K_p$  или  $\mathbf{P_{CO_2}}$  называется давлением диссоциации.

Таким образом, в выражении для константы равновесия гетерогенной реакции давления (концентрации) индивидуальных жидкостей и твердых веществ не должны фигурировать, т.к. они постоянны и включаются в значение константы равновесия.

## 4.4. Зависимость энергии Гиббса химической системы от исходного состава. Уравнение изотермы химической реакции

Попробуем вывести соотношение между изменением энергии Гиббса и константой равновесия, для чего рассмотрим реакцию в газовой фазе:

$$aA + \epsilon B + \dots \hat{U} cC + dA + \dots$$

при постоянных температуре и давлении, но в условиях, отличных от равновесных.

Изменение энергии Гиббса в прямой реакции можно выразить как

$$DG = \dot{\mathbf{a}} \, m_i \times dn_i = c \times m_C + d \times m_{\mathcal{A}} + \dots - a \times m_A - e \times m_B - \dots$$

Учитывая зависимость химического потенциала каждого реагента от его парциального давления  $m_i = m_i^0 + RT \ln P_i$  (3.35), имеем:

$$DG = c \times m_{C}^{\circ} + d \times m_{A}^{\circ} + \dots - a \times m_{A}^{\circ} - \varepsilon \times m_{B}^{\circ} - \dots + RTc \ln P_{C} + RTd \ln P_{A} + \dots - aRTd \ln P_{A} - \varepsilon RT \ln P_{B} - \dots = ;$$

$$= \left(c \times m_{C}^{\circ} + d \times m_{A}^{\circ} + \dots - a \times m_{A}^{\circ} - \varepsilon \times m_{B}^{\circ} - \dots\right) + RT \ln \frac{\varepsilon}{\varepsilon} \frac{P_{C}^{c} \times P_{A}^{d} \dots \ddot{o}}{P_{A}^{a} \times P_{B}^{a} \dots \dot{\sigma}}$$

$$c \times m_{C}^{\circ} + d \times m_{A}^{\circ} + \dots - a \times m_{A}^{\circ} - \varepsilon \times m_{B}^{\circ} - \dots = DG^{\circ} = -RT \times \ln K_{P}.$$

$$DG = RT \times \frac{\varepsilon}{\varepsilon} \ln \frac{P_{C}^{c} \times P_{A}^{d} \dots}{P_{A}^{a} \times P_{B}^{a} \dots} - \ln K_{P} \dot{\sigma}, \qquad (4.8)$$

где  $P_c$ ,  $P_{\delta}$ ,  $P_a$ ,  $P_{\epsilon}$  — начальные неравновесные парциальные давления реагентов. В изохорно-изотермических условиях

$$DF = RT \times_{\stackrel{\leftarrow}{\mathcal{E}}}^{\mathfrak{E}} \ln \frac{C_{C}^{c} \times C_{\mathcal{A}}^{d} \dots}{C_{A}^{a} \times C_{B}^{a} \dots} - \ln K_{C_{\stackrel{\leftarrow}{\mathcal{E}}}}^{\overset{\circ}{\mathcal{E}}}.$$

$$(4.9)$$

Уравнения (4.8) и (4.9) получили название <u>уравнений изотермы</u> химической реакции (уравнения Вант-Гоффа).

Если парциальные давления всех участников реакции в исходной смеси равны 1 атм ( $p_i=1$  атм), т.е. каждый реагент находится в стандартном состоянии, то

$$\mathbf{D}\mathbf{G}^{\circ} = -\mathbf{R}\mathbf{T} \times \mathbf{\ln}\mathbf{K}_{\mathbf{P}} \tag{4.10}$$

или

$$\boldsymbol{K}_{P} = \boldsymbol{e}^{-DG^{\circ}/RT} = \boldsymbol{e}^{-DH^{\circ}/RT} \times \boldsymbol{e}^{DS^{\circ}/R}, \qquad (4.11)$$

где:  $\mathbf{D}\mathbf{G}^{\circ}$  - стандартная энергия Гиббса реакции при температуре Т. Тогда уравнение (4.8) приобретает вид

$$\mathbf{D}G = \mathbf{D}G^{\circ} + RT \times_{\mathbf{c}}^{\mathbf{c}} \ln \frac{P_{C}^{c} \times P_{A}^{d} \dots \ddot{\mathbf{0}}}{P_{A}^{a} \times P_{B}^{s} \dots \ddot{\mathbf{g}}}, \text{ или } \mathbf{D}G = -RT \ln K_{p} + RT \underset{\mathbf{c}}{\mathbf{c}} \ln \frac{P_{C}^{c} P_{D}^{d} \ddot{\mathbf{0}}}{P_{A}^{a} P_{B}^{b} \ddot{\mathbf{g}}}$$
 (4.12)

При постоянных температуре и давлении  $DG^o$  для данной реакции — величина постоянная, зависящая только от природы реакции. Второй член в уравнении (4.12) отражает зависимость изменения энергии Гиббса от начального (исходного) состава реакционной смеси. Он представляет увеличение изобарного потенциала, получающееся при переходе реагирующих веществ, взятых при любых произвольных давлениях (или концентрациях), в продукты реакции, также взятые при любых давлениях (концентрациях), но при таких, при которых не наблюдается сильного отклонения от идеального состояния. В противном случае, вместо  $P_i$   $C_i$  активности  $a_i$  для получения  $K_a$ .

Из уравнения (4.12) хорошо видно, что при всех прочих равных условиях, чем больше парциальные давления продуктов и меньше парциальные давления исходных веществ, тем более положительно значение и меньше вероятность протекания прямой реакции.

#### 4.5. Использование уравнения изотермы химической реакции

Главное практическое значение уравнения изотермы химической реакции (4.8), (4.9) в том, что оно позволяет рассчитать  $\mathcal{A}G_T$  обратимой реакции для заданного состава реакционной смеси и определить, в каком направлении и до какого предела протекает реакция при известных условиях.

В качестве примера определим, возможна ли диссоциация йодистого водорода по уравнению HI  $\hat{\mathbf{U}}$   $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2$ , если исходная смесь содержит 0,01, 0,1 и 0,1 кмоль HI, H<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>, соответственно, в объеме 1 м<sup>3</sup>, температура смеси 717,6 К;  $\mathbf{K}_{\mathbf{C}} = \mathbf{K}_{\mathbf{P}} = 0,148$ . Т.к. объем системы постоянен, рассчитаем  $\Delta \mathbf{F}$  реакции:

$$\begin{split} \mathrm{D}F &= RT \times_{\xi}^{x} \ln \frac{C_{H_{2}}^{1/2} \times C_{I_{2}}^{1/2}}{C_{H_{1}}} - \ln K_{C} \frac{\ddot{\mathbf{e}}}{\dot{\underline{e}}} = \\ &= 2,303 \times_{\xi}^{x} \lg \frac{\sqrt{0,1} \times \sqrt{0,1}}{0,01} - \lg 0,148 \frac{\ddot{\mathbf{e}}}{\dot{\underline{e}}} \times 8314,7 \quad \frac{\mathcal{A}\mathcal{H}c}{K} \times 716,6 \quad K = \\ &= 25061 \, \kappa \mathcal{A}\mathcal{H}c > 0 \; . \end{split}$$

реакционной смеси разложение йодистого водорода происходить не может, т.к. DF – большая положительная величина, т.е. реакция преимущественно пойдет влево. Чтобы определить прореагировавших в этих условиях водорода и йода, следует относительно х решить уравнение:

$$K_{C} = \frac{(C_{H_{2}} - X)^{1/2} \times (C_{I_{2}} - X)^{1/2}}{(C_{HI} + 2X)}.$$

D<sub>4</sub><sub>7</sub><sub>0</sub><sub>0</sub><sub>0</sub> С помощью уравнений (4.10) или (4.11) удобно составлять (рассчитывать) справочные таблицы значений констант равновесия, особенно в реакциях, где сильно смещено равновесие и экспериментальное определение значения КР затруднено.

Если легко определяются равновесные концентрации, то по уравнению (4.10) легко находится стандартная энергия Гиббса  $DG^{\circ}$  реакций, в том числе и экспериментально не изученных.

По известному или рассчитанному значению  $DG^{\circ}$  реакции представляет затруднений найти величину константы равновесия. Так, для реакции

$$2CH_3COH_{(z)} \hat{U} (CH_3)_2O_{(z)} + H_2O_{(z)}.$$

Изменение энергии Гиббса  $\Delta G^{\circ}$  при 800 К можно рассчитать как

$$\begin{aligned} \mathbf{D}G_{800p-uuu}^{\circ} &= \mathbf{D}G_{800f(CH_{3})_{2}O}^{\circ} + \mathbf{D}G_{800fH_{2}O}^{\circ} - 2\mathbf{D}G_{800fCH_{3}COH}^{\circ} = \\ &= 19,41 - 203,55 - 2 \times (-88,28) = -7,58 \,\kappa \text{Moh} \\ \mathbf{lg}\,K_{P,800} &= -\frac{\mathbf{D}G_{800p-uuu}^{\circ}}{2,303 \times RT} = \frac{7,58 \times 10^{3} \, \text{Moh}}{2,303 \times 8,31} \, \frac{\text{Moh}}{\text{Moh}K} \times 800K \\ K_{P} &= 20,9 \,. \end{aligned}$$

Если же  $\mathbf{D}G^{\circ} > \mathbf{0}$  и  $K_P < 1$ , то продукты реакции, взятые наряду с исходными веществами, в стандартном состоянии превращаются в исходные вещества.

#### 4.6. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары химической реакции

Как отмечалось, на величину константы равновесия температура. Продифференцируем уравнение (4.8) по температуре, учитывая, что начальные неравновесные рі от температуры не зависят.

$$\frac{\mathbf{e}^{\P}\mathbf{D}G}{\mathbf{f}^{q}\mathbf{T}P}\frac{\ddot{\mathbf{o}}}{\dot{\mathbf{g}}} = R \ln \frac{P_{C}^{c} \times P_{A}^{d} \dots}{P_{A}^{a} \times P_{B}^{e} \dots} - R \ln K_{P} - RT \underbrace{\mathbf{e}^{\P}\left(\ln K_{P}\right)}_{\dot{\mathbf{e}}} \ddot{\mathbf{o}} \underbrace{\mathbf{f}^{q}\mathbf{$$

и подставим в уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$DG = DH + T \overset{\text{and}}{\underset{e}{\overset{\circ}{\underset{\circ}}{\circ}}} \frac{\|DG\|}{\|T\|_{g_{P}}^{\circ}}.$$

Приравняем значения  $\Delta G$  из уравнения изотермы и полученное выше из

$$RT \ln \frac{P_C^c \times P_A^d \dots}{P_A^a \times P_B^a \dots} - RT \ln K_P = DH + RT \ln \frac{P_C^c \times P_A^d \dots}{P_A^a \times P_B^a \dots} - RT \ln K_P - RT^2 \frac{d \left( \ln K_P \right)}{dT}.$$

Откуда получаем уравнение:

$$\frac{d\left(\ln K_{P}\right)}{dT} = \frac{\mathrm{D}H}{RT^{2}},\tag{4.13}$$

называемое уравнением изобары химической реакции, выведенное Вант-Гоффом в 1885 г.

После интегрирования в неопределенных интегралах имеем:

$$\ln K_P = -\frac{\mathrm{D}H}{RT} + B; B = \frac{\mathrm{D}S^{\circ}}{R}, \tag{4.14}$$

а в определенных:

$$\ln \frac{K_{P_2} \times T_2}{K_{P_1} \times T_1} = \frac{DH}{R} \times_{\dot{\mathbf{c}}}^{\underline{\mathbf{c}}} \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \frac{\ddot{\mathbf{o}}}{\mathbf{o}} = \frac{DH}{R} \times \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \times T_2}.$$
 (4.15)

Уравнение изохоры химической реакции:

$$\frac{d\left(\ln K_{c}\right)}{dT} = \frac{DU}{RT^{2}}.$$
(4.16)

Из уравнений изобары и изохоры химической реакции видно, что в эндотермических реакциях (DH > 0, DU > 0) с увеличением температуры (dT) >0) d(lnK), а, следовательно, и К увеличиваются; а в экзотермических (DH < 0, DU < 0) – значение константы равновесия с ростом температуры уменьшается.

Таким образом, наибольшая полнота протекания эндотермических реакций достигается при возможно более высоких температурах, экзотермических – при низких.

#### 4.7. Термодинамическое равновесие между фазами

Равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия, а имеют место лишь фазовые переходы (переход компонентов из одной фазы в другую) называются фазовыми равновесиями.

Условием равновесия между фазами является равенство химического потенциала компонента в этих фазах.

Самопроизвольный переход компонента і из фазы  $\alpha$  в фазу  $\beta$  будет происходить, если его химический потенциал в фазе  $\alpha$  больше, чем в фазе  $\beta$ . Такой переход уменьшает  $\mathbf{m}_i^a$  и увеличивает  $\mathbf{m}_i^b$ ; при продолжении процесса эти потенциалы сближаются, и, когда они станут равными, наступит состояние равновесия между фазами в отношении распределения между ними компонента і.

### 4.8. Понятие о «степени свободы». Правило фаз Гиббса

Одним из наиболее общих законов физической химии является <u>закон</u> <u>равновесия фаз</u>, чаще называемый <u>правилом фаз Гиббса</u>. Это правило основывается на втором законе термодинамики и относится к системам, находящимся в равновесии.

Возьмем систему, содержащую К компонентов и состоящую из Ф фаз. Число компонентов определяется как число составляющих веществ, входящих в данную систему, за вычетом числа связей, накладываемых на них химическими равновесиями и достаточных для выражения состава каждой фазы. Состояние каждой фазы в такой системе определяется, если известны её температура, давление и состав.

Буквой С обозначим <u>число термодинамических степеней свободы</u>, т.е максимальное число параметров (температура, давление, состав), которые можно в определённых пределах произвольно изменить, не изменяя при этом числа или вида фаз системы.

Если для полного описания системы требуется давление и температура, то

$$C = K - \Phi + 2. \tag{4.17}$$

Соотношение (4.17) является записью <u>правила фаз Гиббса</u>, которое может быть сформулировано так: число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу компонентов минус число фаз плюс два. Если один из параметров (Т или Р) является постоянным, то  $C = K - \Phi + I$ .

Если за n обозначить число внешних факторов, влияющих на положение равновесия в данной системе, получаем более общую запись правила фаз:

$$C = K - \Phi + n. \tag{4.18}$$

Системы принято разделять по числу фаз на одно-, двух-, ... полифазные; по числу компонентов — на одно-, двух- (двойные), трёхкомпонентные (тройные) и т.д.; число степеней свободы определяет вариантность системы.

При C=0 система инвариантна (безвариантна), при C=1- моновариантна, при C=2- дивариантна и т.д.

В качестве примера использования правила фаз для анализа фазовых равновесий, определим наибольшее число фаз, которое может находиться в системе хлорид натрия — вода при P = const ( $C = K - \Phi + 1$ ). Число компонентов K равно 2. Следовательно, число степеней свободы, согласно (4.17),  $C = 3 - \Phi$ , откуда  $\Phi = 3 - C$ . Ф максимально при минимальном C = 0, поскольку число степеней свободы не может быть меньше нуля. Таким образом, максимальное число равновесных фаз в двухкомпонентной системе равно трём (раствор хлорида натрия в воде, находящийся в равновесии со льдом и твёрдой солью; при этом система безвариантна).

#### 4.9. Однокомпонентные системы и применение к ним правила фаз Гиббса

Для однокомпонентной системы (K = 1) правило фаз принимает вид:  $C = 3 - \Phi$ ,

и число фаз в ней, находящихся в равновесии, не может быть больше трёх, т.к.  $C \ge 0$ .

По числу фаз здесь можно иметь одно- (C=2), двух- (C=1) и трёхфазные (C=0) состояния системы. Диаграмма, выражающая зависимость состояния от внешних условий или от состава системы, называется диаграммой состояния или фазовой диаграммой.

На рис. 4.1 показана диаграмма состояния воды в области невысоких давлений.

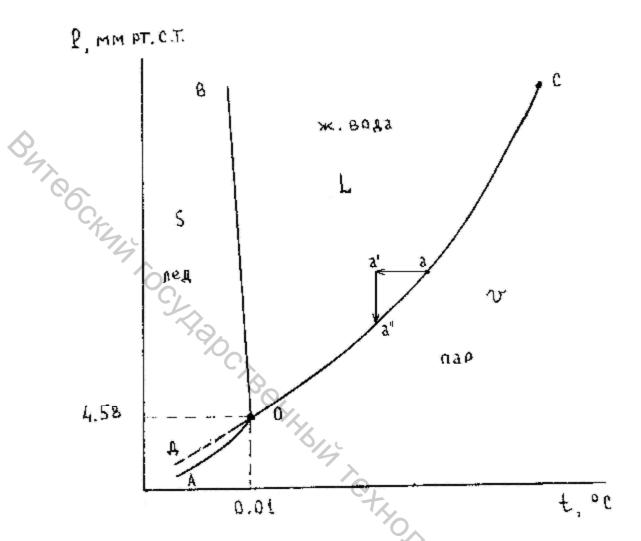


Рис. 4.1 Фазовая диаграмма воды.

На этом рисунке кривая ОС выражает зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры, кривая ОА — зависимость насыщенного пара над льдом от температуры, кривая ОВ — зависимость температур плавления льда от внешнего давления.

Эти кривые делят диаграмму на три поля: S (лёд), L (жидкая вода),V (пар) и отвечают равновесию между фазами: жидкость - пар (OC), лёд - пар (AO), лёд - жидкость (0B).

Точка 0, называемая тройной точкой воды, характеризует условия одновременного равновесия между всеми тремя фазами. Точка C (219,5 атм и 374,4  $^{\circ}C$ ) называется критической точкой воды.

Для однофазных областей (S, L, V) число степеней свободы равно двум, т.е. в известных пределах (ограниченных линиями полей) можно менять независимо и давление, и температуру, и это не вызовет изменения числа и вида фаз.

На линиях АО, ОС, ОВ в равновесии находятся две фазы. Двухфазные равновесия (точки на линиях диаграммы) — одновариантны, т.е., не изменяя числа и вида фаз, можно изменять произвольно (опять же в известном пределе)

только один параметр: или температуру, или давление, причём с изменением одного параметра состояния другой должен изменяться в соответствии с изменением первого. Например, для точки а, расположенной на кривой ОС, в равновесии находятся пар и жидкая вода. Если понизить температуру без изменения давления, то пар сконденсируется, система станет однофазной и точка  $a^1$  не будет расположена на кривой ОС. Для того, чтобы этого не произошло, нужно одновременно с понижением температуры уменьшать давление до положения точки  $a^2$ .

Кривая ОВ на рис. идёт с наклоном влево, т.е. для воды, в отличие от других веществ, повышение давления вызывает понижение её температуры плавления. Это объясняется тем, что плотность льда меньше плотности воды, а повышение давления способствует образованию той фазы, объём которой меньше, т.е. с большей плотностью. Причины понижения температуры плавления льда при повышении давления будут показаны при анализе уравнения Клаузиуса-Клапейрона.

ОД – продолжение кривой ОС. Она определяет давление насыщенного пара над переохлажденной водой (метастабильное равновесие). Такое состояние неустойчиво, и переохлаждённая вода всегда обладает большим давлением пара и энергией Гиббса, чем лёд при той же температуре.

В тройной точке О система безвариантна, т.е. существует только одно сочетание давления и температуры (4,58 мм.рт.ст. и 0,01  $^{\circ}$ C), при котором все 3 фазы могут находиться в равновесии.

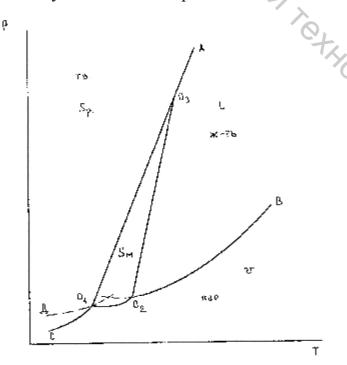


Рис. 4.2 Фазовая диаграмма серы (индексы «м» и «р» отвечают моноклинной и ромбической сере соответственно).

Число равновесий однокомпонентной В системе увеличивается, если вещество способно существовать нескольких кристаллических модификациях. Это явление называется полиморфизмом. Равновесие всех четырёх фаз быть не может, т.к. в этом случае C = -1, т.е. меньше нуля. Поэтому на диаграмме состояния появляются две новые тройные точки: модификация 1, модификация 2, пар и модификация 1, модификация 2, жидкость (рис. 4.2).

#### 4.10. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

Рассмотрим равновесие жидкость - пар.

Напомним, что давлением насыщенного пара называется равновесное при постоянной давление, которое создаётся температуре конденсированной (твердой или жидкой) фазой в закрытом сосуде. Если при разных температурах измерять давление пара над жидким веществом, то результаты измерений дают кривую испарения (ОС на рис.).

равновесия двух фаз индивидуального вещества постоянных температуре и давлении является равенство их молярных энергий Гиббса (химических потенциалов). Если бесконечно мало изменять давление и температуру, то на бесконечно малую величину изменяется и энергия Гиббса (изобарные потенциалы) фаз 1 и 2. Чтобы обе фазы находились в равновесии в новых условиях, необходимо равенство изменений энергии Гиббса в каждой фазе, т.е.

$$dG_1 = dG_2.$$

$$dG_1 = -S_1 dT + V_1 dP ; dG_2 = -S_2 dT + V_2 dP.$$

При фазовых превращениях масса системы не меняется, т.е. систему можно рассматривать как закрытую. При фазовых превращениях совершается полезной работы, поэтому, приравнивая друг к другу выражения для  $dG_1$  и  $dG_2$ , получаем:

$$V_1 \times dP - S_1 \times dT = V_2 \times dP - S_2 \times dT,$$

$$T \times (S_2 - S_1)$$

откуда  $dP \times (V_2 - V_1) = dT \times (S_2 - S_1)$ 

или

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{DS}{V_2 - V_1},$$
(4.19)

где:  $\Delta S$  – изменение энтропии при переходе 1 моля вещества из фазы 1 в фазу 2.

Поскольку для фазового перехода  $DS = \frac{DH_{\phi.\Pi.}}{T}$ , то

ропии при переходе 1 моля вещества из фазы 1 в ого перехода 
$$DS = \frac{DH_{\phi.H.}}{T}$$
, то 
$$\frac{dP}{dT} = \frac{DH}{T \times (V_2 - V_1)},$$
 (4.20) вого перехода, отнесенная к одному молю;

где:  $\Delta H$  – энтальпия фазового перехода, отнесенная к одному молю;

 $V_2 - V_1$  – разность молярных объёмов при фазовом переходе;

Т – температура фазового перехода.

Уравнение (4.20) – одна из форм записи уравнения Клаузиуса-Клапейрона и отражает зависимость давления насыщенного пара над веществом от температуры.

Для процессов испарения и сублимации (равновесие конденсированная

фаза-газ) можно считать, что  $V_2 - V_1 = V_2$ , т.к. объём газовой фазы намного больше, чем жидкой и особенно твёрдой, и для одного моля, если давление пара мало,  $V_2 = RT/P$ . Тогда уравнение (4.20) упрощается:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{DH \times P}{RT^2} \text{ или } \frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{DH}{RT^2}.$$
 (4.21)

Для процесса плавления (кристаллизации) следует уравнением Клаузиуса-Клапейрона в виде пользоваться

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \times DV}{DH},$$

 $rac{dT}{dP}$  — изменение температуры плавления при изменении давления. Для воды:  $\mathbf{D}V_{I\!I\!I} = \left(V_{\mathcal{K}} - V_{T\!B}\right) < \mathbf{0}\;;\; \mathbf{D}H_{I\!I\!I} > \mathbf{0}\;\;$  и  $rac{dT}{dP} < \mathbf{0}\;$ , т.е повышение давления (dP > 0) приводит к понижению температуры плавления льда (dT<0).

Предполагая, что  $\Delta H$  испарения (сублимации) не температуры, в виде неопределенного интеграла:

$$\ln P = -\frac{\mathrm{D}H}{RT} + B \,. \tag{4.22}$$

При P=1 атм и  $T=T_{\text{кип.}}$  (нормальная температура кипения) получаем, что

$$O = -\frac{\mathrm{D}H^{o}}{RT} + B,$$

откуда

$$B = \frac{DH^{o}_{\mu CH}}{RT_{\mu CH}} = \frac{DS^{o}_{\mu CH}}{R},$$

где: Тогда уравнение (4.22) приобретает вид:

$$\lg P = -\frac{DH^{o}_{\mu cn}}{2,303 \times RT} + \frac{DS^{o}_{\mu cn}}{2,303 \times R}.$$
 (4.23)

Проинтегрировав (4.21) в определённых пределах ( $P_1, P_2, T_1, T_2$ ), получаем:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\mathrm{D}H}{R} \times \frac{\left(T_2 - T_1\right)}{T_1 \times T_2}.$$
(4.24)

График зависимости lnP от I/T представляет прямую линию, тангенс угла которой равен  $\frac{DH^o_{ucn,(cvb.)}}{\mathbf{p}}$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат,  $-\frac{DS^o_{ucn,(cvb.)}}{\mathbf{p}}$ .

Таким образом, уравнение Клаузиуса-Клапейрона можно использовать как для описания зависимости давления насыщенного пара от температуры, так и для определения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  процессов испарения и сублимации из данных по давлению насыщенного пара вещества.

В большом интервале температур энтальпия процесса не остаётся постоянной. Если зависимости теплоёмкости пара и жидкости от температуры известны, например,

 $\mathbf{D}C_p^o = C_n^o - C_x^o = \mathbf{D}a_0 + \mathbf{D}a_1 \times T + \mathbf{D}a_2 \times T^2$ , то, подставляя  $\mathbf{D}C_p$  в уравнение Киргхофа  $\mathbf{D}H_T^0 = \mathbf{D}H_{298}^0 + \mathbf{\hat{0}}_{298}\mathbf{D}C_p dT$ , получим

$$DH_{ucn}^{0} = DH_{298}^{0} + Da_{0} \times T + \frac{1}{2}Da_{1} \times T^{2} + \frac{2}{3}Da_{2} \times T^{3}, \qquad (4.25)$$

 $\mathrm{D}H^0_{298}$  — энтальпия испарения (сублимации) при 298 К, определяемая по энтальпии образования  $\mathrm{D}H^{\,0}_{\,f,i,298}$  в газообразном и жидком состоянии  $\mathrm{D}\boldsymbol{H}^{\,0}_{ucn,298} = \mathrm{D}\boldsymbol{H}^{\,0}_{f,298(z)}$  -  $\mathrm{D}\boldsymbol{H}^{\,0}_{f,298(zc)}$  (или твердом), постоянная интегрирования. Подставляя (4.25) в (4.22), получаем эмпирическое уравнение:

$$\ln P = -\frac{DH_{298}^{0}}{RT} - \frac{Da_{0}}{R} - \frac{Da_{1}}{2R} \times T - \frac{Da_{2}}{3R} \times T^{2} + B.$$
 (4.26)

Константа интегрирования находится по известным значениям  $P_1$  и  $P_2$  при 7BCOC4707 каких-либо температурах  $T_1$  и  $T_2$ .

#### Вопросы для самоконтроля

- 1. В каком случае реакция считается кинетически обратимой? Может ли такая реакция быть термодинамически обратной?
- 2. Какое состояние системы является пределом протекания химически обратимых процессов? Почему оно устойчиво?
- 3. Выведите выражение (всеми возможными способами) для константы равновесия реакции:  $A_{(2)} + 2 B_{(2)} <=> 2 C_{(2)}$ .

- 4. Может ли численное значение константы равновесия быть больше, меньше, равно единице; что это означает? Больше, меньше, равно пулю?
- 5. Правильно ли утверждение: «в выражении для константы равновеси» гетерогенной реакции концентрации (давления) твёрдых и жидких веществ не учитываются»?
- 6. Может ....
  не фигурировать равновесть.
  из участвующих в ней веществ?
  7. В некоторых условиях способность веществ А и В взаимодействовать по обратимой реакции 2A + B ⇔ 2C характеризуется величиной ∆G¹ равной −12 кДж, а в других условиях − равной 23 кДж. В каком случая тавновесия реакции больше? Во сколько раз, больше глучая система дальше находится от ран-
  - 8. Для некоторой реакции  $\Delta H_{T_1}^0 = -12.2$  кДж,  $\Delta H_{T_2}^0 = -543.3$  Дж/К  $(T_2 > T_1)$ Куда смещено равновесие в этой реакции? Какой из факторов способствует протеканию реакции в прямом направлении? Как понижени температуры скажется на протекании этой реакции?
  - 9. Рассчитать изменение стандартной энергии Гиббса  $\Delta G_{298}^{o}$  реакции спиртового брожения глюкозы:

$$C_6H_{12}O_{6(p-p)} \Leftrightarrow 2C_2H_5OH_{(p-p)} + 2CO_{2(z)}$$

и константу равновесия этой реакции в стандартных условиях.

$$\Delta G^{\circ}_{_{2984C_6H_{12}O_6}} = -914,54$$
 кДж/моль,

$$\Delta G^{o}_{_{2987C_2H_5OH}} = -174,18$$
 кДж/моль,

$$\Delta G_{298CO2}^0 = -45,12 \text{ кДж/моль.}$$

CKAN'S THANKS В каком преимущественно направлении пойдёт эта реакция при 298 К. если концентрации глюкозы и спирта равны, соответственно, 1,23 0,41 моль/л, а давление углекислого газа 0,03 атм?

- 10. Константы равновесия реакции:  $C_{(граф.)} + H_{2(z)} \Leftrightarrow CH_{4(z)}$  при 700 °C  $K_P=0,195$ , при 750 °C  $K_P=0,1175$ . Найти тепловой эффект реакции (считать его не зависящим от температуры).
- 11. Степень диссоциации N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> на оксид азота (IV) при 0 °C и 1 атм равн

  правн 11%. Найти константу равновесия этой реакции.

- 12. Константа равновесия реакции  $CO_{(c)} + H_2O_{(c)} \Leftrightarrow CO_{2(c)} + H_{2(c)}$  при 930 К равна 1. В каком преимущественно направлении пойдёт реакция, если смесь названных газов при этой температуре имеет объёмный состав: 50 % CO, 5 % H<sub>2</sub>O, 20 % CO<sub>2</sub>, 25 % H<sub>2</sub>?
- 13. Что последовательно происходит со льдом, если увеличить температуру при постоянном давлении; уменьшать давление при постоянной температуре?
- 14. Можно ли воду «переохладить», а лёд «перегреть»?
- 14. Давление, оказываемое конькобежцем массой 33 кг на лёд, около 1000 атм. Рассчитайте понижение точки плавления льда при таком давлении. Молярная энтальпия плавления льда при 273 К и 1 атм равна 6,03 кДж/моль, мольные объёмы льда и воды равны 0,01963 л и 0,01802 л, соответственно.
- 16. Оцените изменение свободной энергии Гиббса и используйте это для прогнозирования направления следующих процессов: а) система находится в тройной точке воды, и температура понижается при постоинном давлении; б) система в точке на кривой твёрдое жидкость для воды, и давление повышается при постоянной температуре.
- 17. Давление пара карбонила никеля при 0 °C и 13 °C равно, соответственно, 129 и 224 мм.рт.ст. Определите энтальпию испарения и нормальную температуру кипения карбонила никеля.
- 18. Температура плавления нафталина подчиняется следующей зависимости:  $t = 79.8 + 0.0373 \cdot P + 19 \cdot 10^{-7} \cdot P^2$  (Р в атм, t в °C). Разность удельных объёмов в жидком и твёрдом состояниях равна 0,146 мл/г. Найти значение скрытой теплоты плавления нафталина при 50 атм.

#### ЛЕКЦИЯ 5

#### ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

"Yeckny Lynns Рассмотренные в лекциях 2-4 закономерности химической термодинамики дают ответ на вопрос: возможен принципиально процесс или нет. В том случае, если процесс возможен, он не при всех условиях может осуществляться.

Решив вопрос об осуществимости процесса, важно установить, с какой скоростью он будет протекать и каким образом. Ответы на эти вопросы даёт химическая кинетика.

Предметом химической кинетики являются определение скорости реакции, её зависимость от различных параметров и установление механизма реакции, т. е. числа стадий и природы образующих в них промежуточных веществ.

# 5.1. Основные понятия химической кинетики. Скорость химической реакции

Химические реакции подразделяются на <u>элементарные (простые)</u> и <u>сложные.</u> Элементарная реакция протекает в одну стадию, т.е. из исходных веществ сразу образуются продукты реакции. Большинство реакций являются сложными и состоят из нескольких элементарных стадий.

Совокупность элементарных стадий сложного процесса называется его механизмом.

Элементарная стадия, протекающая с наименьшей скоростью и определяющая скорость всего сложного процесса в целом, называется лимитирующей стадией.

Скорость реакции — число актов химических взаимодействий, происходящих в единицу времени в единице объёма (для гомогенных) и отнесенных к единице площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций). Часто о скорости протекания химических взаимодействий судят по скорости образования продукта реакции или израсходования одного из реагирующих веществ. Тогда

$$W_i = \pm \frac{dn_i}{dt} \times \frac{1}{V}, \qquad (5.1)$$

где:  $n_i$  – количество прореагировавшего или получившегося вещества, моль;

V – объем реакционного пространства.

Поскольку для гомогенных реакций  $\frac{dn_i}{V} = dC_i$  ( $C_i$  - концентрация любого реактанта), то скорость реакции по i-тому веществу

ции по i-тому веществу 
$$W_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \; , \tag{5.2}$$

т.е. скорость реакции по i-тому веществу является производной от концентрации i-того вещества по времени, её размерность (моль/л) $c^{-1}$ .

Так как скорость химической реакции по смыслу всегда — величина положительная, то при измерении её по концентрациям исходных веществ, которые всегда убывают (dC < 0 при dt > 0), берут знак «минус», а при измерении по концентрациям продуктов — «плюс» (dC > 0, dt > 0). Так как dCi пропорционально стехиометрическому коэффициенту  $J_i$  і-го вещества данной химической реакции, то за скорость химической реакции принимают величину

$$\frac{W_i}{J_i} = W$$
 или  $W_i = J_i \times W$ .

Экспериментально скорость реакции определяют любым методом (физическим, химическим, физико-химическим т.п.), И позволяющим определить изменение концентрации (для газов давления - общего или парциального) одного из реагирующих веществ или продуктов реакции (какого угодно, т.к. все они связаны стехиометрическими коэффициентами) в течение определённого промежутка времени.

Скорость химической реакции зависит от:

- 1) природы реагирующих веществ,
  - 2) концентрации (парциального давления для реакции с участием газов),
  - 3) времени с начала реакции,
  - 4) температуры,
  - 5) наличия катализатора,
- б) таких факторов, как наличие примесей, степень измельчённости (в реакциях с участием твёрдых веществ), природа среды (в реакциях в растворах), интенсивность света (в фотохимических реакциях), форма сосуда (в цепных реакциях) и других факторов.

Основными параметрами, которые приходится учитывать при изучении кинетики, являются первые четыре из перечисленных; ниже мы рассмотрим их более подробно.

# 5.2. Влияние концентрации на скорость реакции. Кинетические уравнения. Константа скорости химической реакции

Основным законом химической кинетики является закон действующих гомогенной реакции при постоянной температуре скорость пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в определенных степенях, которые равны стехиометрическим коэффициентам только для реакций, протекающих в одну стадию (элементарные реакции). Объясняется это тем, что вероятность столкновения молекул и, следовательно, их взаимодействия пропорциональна произведению концентраций реагентов.

Так, для простой элементарной гомогенной реакции:

опорциональна произведению концентрации реагентов.   

$$aA + eB + ... = cC + d\mathcal{I} + ...$$
 $W = k \times [A]^{nA} \times [B]^{nB}$ ,  $nA = a$ ,  $ne = e$  (5.3)

или, если реакция протекает в газовой фазе:

$$W = k \times P_A^{nA} \times P_B^{nB} \dots$$
 (5.4)

Для сложных реакций, протекающих через несколько стадий,  $nA \neq a$ ,  $nB \neq B$ .

В случае гетерогенной реакции, процесс химического взаимодействия протекает на поверхности раздела фаз, и его кинетика зависит от состояния и величины этой поверхности. Поэтому кинетика гетерогенных реакций отлична от кинетики гомогенных реакций, но для них также справедлив основной закон химической кинетики.

Коэффициент пропорциональности в уравнениях (5.3) и (5.4) называется константой скорости химической реакции и численно равен скорости реакции, если концентрации каждого из реагентов или их произведение равны 1 моль/л. Таким образом, константа скорости реакции не зависит от концентрации реагентов и характеризует влияние природы реагирующих веществ на скорость химической реакции, т.е. сродство веществ друг к другу. Если для реакции одних веществ константа скорости больше, а для реакции других – меньше при той же температуре, то говорят, что первые вещества реагируют лучше, охотнее, а вторые - хуже.

На величину константы скорости реакции влияют те же факторы, что и на скорость, за исключением концентрации, давления и времени.

### 5.3. Молекулярность и порядок реакции

Сразу же отметим, что молекулярность и порядок реакции – совершенно разные понятия, и необходимо чётко их различать.

Число молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, называется молекулярностью реакции. По числу молекул, участвующих в элементарном акте, различают моно-, би- и тримолекулярные реакции. Вероятность одновременного столкновения трёх частиц очень мала, поэтому тримолекулярные реакции встречаются редко, а четырёхмолекулярные неизвестны.

Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций всех реагентов, которые входят в кинетическое уравнение скорости реакции. Так, для абстрактной реакции порядок реакции  $n = n_a + n_B + \dots$ , где  $n_a$  и  $n_B - \dots$ частные порядки, соответствующие веществам А, В и т.д. Нетрудно установить, что порядок и молекулярность совпадают (да и то не всегда) только 30C4707 для простой гомогенной реакции, протекающей в одну стадию.

Так, для простой гомогенной реакции

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl,$$

 $W = k \times [NO]^2 \times \acute{\mathbf{g}} Cl, \grave{\mathbf{n}},$ уравнением описываемой кинетическим молекулярность (сумма коэффициентов при исходных веществах в химическом уравнении), и порядок (сумма степеней при концентрациях в кинетическом уравнении) реакции совпадают и равны трём. В качестве примера процесса, для которого молекулярность и порядок не совпадают, можно привести реакцию

гидролиза сахарозы, имеющую большое биологическое значение:

$$C_{12}H_{22}O_{11(p-p)} + H_2O = C_6H_{12}O_{6(p-p)} + C_6H_{12}O_{6(p-p)},$$

Кинетическое уравнение этого процесса:  $W = k \times [C_{12}H_{22}O_{11}]$ .

Концентрация воды постоянна, т.к. реакция протекает при большом её избытке (в водном растворе), и уменьшением её концентрации в ходе реакции можно принебречь. Таким образом, для этого процесса молекулярность равна двум, а порядок – первый.

Если сложная реакция представляет собой ряд последовательных простых реакций, то порядок суммарной реакции обычно равен порядку лимитирующей стадии этой реакции. В общем случае порядок сложной реакции может быть любым: целым, дробным, переменным и отрицательным. Важно, что установление порядка реакции может дать предварительную, но чрезвычайно полезную информацию о механизме сложной реакции. Установив по экспериментально определённому порядку сложной реакции, какая из стадий лимитирует процесс (является наиболее медленной), вы сможете определить, каким образом можно целенаправлено воздействовать на эту стадию, чтобы резко увеличить (если это необходимо) скорость протекания всей сложной реакции.

## 5.4. Кинетические уравнения необратимых реакций нулевого, первого и второго порядков. Период полупревращения

Реакции, протекающие практически в одном направлении, называются необратимыми. Например:

$$CaCO_3 \otimes CaO + CO_2 - AgNO_3 + KCl \otimes AgCl^- + KNO_3$$
.

Реакция называется реакцией <u>нулевого порядка</u> (n = 0), если она протекает с постоянной скоростью W, не зависит от концентрации исходных TO CHARA веществ (рис.). Для реакции  $A \to B$  имеем:

$$W = -\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]^o = k$$
 или  $d[A] = -k \times dt$ .

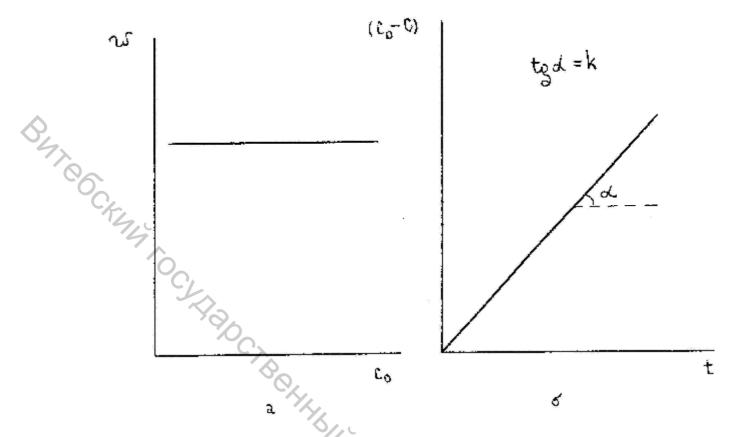


Рис. 5.1 Графики зависимости скорости реакции от начальной концентрации исходного вещества (а) и  $(C_0-C)$  от времени (б) для реакции нулевого порядка.

После интегрирования в определённых интервалах изменения концентраций от  $C_0$  до C и времени от 0 до t получаем:

$$k = \frac{1}{t}([A]_0 - [A])$$
 или  $k = \frac{1}{t}(C_0 - C)$  или  $k = \frac{1}{t}x$ , (5.5)

где:  $[A_0]$  или  $C_0$  - исходная концентрация реагента;

[А] или С – текущая (в данный момент времени) его концентрация;

х – израсходованная концентрация к данному моменту времени вещества.

Кинетическая кривая реакции нулевого порядка в координатах ( $C_0$  - C) – время (рис.) представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой равен величине константы скорости реакции.

Реакции нулевого порядка встречается довольно редко. В качестве примера такой реакции можно привести реакцию гидролиза сложного эфира, если он не смешивается с водой. В этом случае реакция идёт на границе раздела фаз раствора эфира в воде и воды в эфире. В ходе взаимодействия эфира с водой в эфирном слое концентрация эфира практически постоянна за счет поступления эфира из слоя раствора эфира в воде, и скорость реакции не зависит от времени.

Размерность константы скорости нулевого порядка –  $(моль/л) \cdot c^{-1}$ .

Для реакции <u>первого порядка</u> (n = 1) кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$W = -\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]$$
 или  $-\frac{dC}{C} = k \times dt$ ,

интегрируя, получаем:

$$\ln \frac{\left[A\right]}{\acute{\mathbf{e}}A_0\grave{\mathbf{h}}} = -k \times t , \ \frac{\left[A\right]}{\acute{\mathbf{e}}A_0\grave{\mathbf{h}}} = e^{-k \times t} , \ \left[A\right] = \acute{\mathbf{e}}A_0\grave{\mathbf{h}} \times e^{-k \times t}$$
или  $k = 2,303\lg \frac{\acute{\mathbf{e}}A_0\grave{\mathbf{h}}}{\left[A\right]},$  или  $k = \frac{1}{t}\ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t}\ln \frac{a}{\left(a-x\right)},$  (5.6)

где:  $a = C_0$ .

Как видно из (5.6), размерность константы скорости первого порядка — с  $^{1}$ . Кинетическая кривая реакции первого порядка в координатах  $\ln \frac{C_{0}}{C}$  — время представляет собой прямую с тангенсом угла наклона, равным к (рис. 5.2).

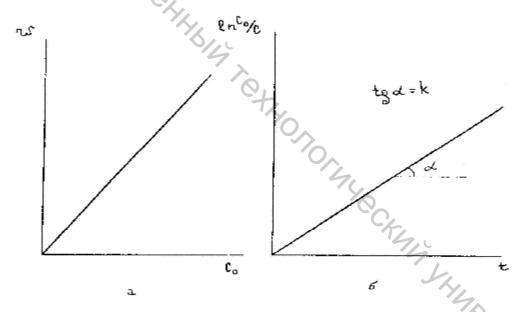


Рис. 5.2 Графики зависимости скорости реакции от начальной концентрации исходного вещества (а) и  $\ln \frac{C_0}{C}$  от времени (б) для реакции первого порядка.

Примером реакции первого порядка является вышерассмотренная реакция гидролиза сахарозы.

Из реакций второго порядка мы рассмотрим только простейший случай, описываемый схемой 2A  $\to$  P и A + B  $\to$  C для случая  $C_{0A}$  =  $C_{0B}$ . Итак,

$$W = -\frac{d[A]}{dt} = k \times [A]^2$$
 или  $-\frac{dC}{dt} = k \times C^2$ .

Разделяя переменные и интегрируя получаем:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{(A_0)} = k \times t \text{ или } k = \frac{1}{t} \times \frac{((A_0) - [A])}{(A_0) \times [A]} \text{ или } k = \frac{1}{t} \times \frac{(C_0 - C)}{C_0 \times C}.$$

$$k \times t = \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \text{ или } \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \times t.$$
(5.7)

Размерность константы реакции второго порядка —  $(\pi/\text{моль})\cdot c^{-1}$ . Графическая интерпретация вышеизложенного приведена на рис.

Реакции второго порядка — самый распространенный тип реакций. Примером такой реакции может служить реакция, которую вы изучили в курсе органической химии:

$$CH_{3}$$
- $CO$ - $CH_{3(p-p)} + H^{+}_{(p-p)} = CH_{3}$ - $C^{+}(OH)$ - $CH_{3(p-p)}$ .

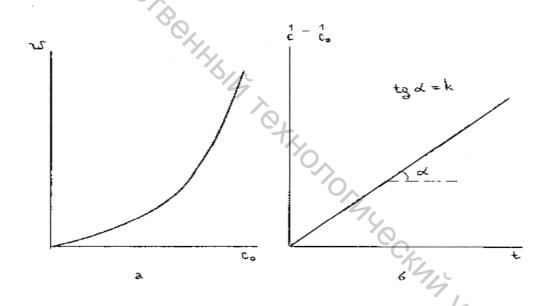


Рис. 5.3 Графики зависимости скорости реакции от начальной концентрации исходного вещества и  $\frac{1}{C}$  -  $\frac{1}{C_0}$  от времени для реакции второго порядка.

Время, за которое концентрация реагирующего вещества уменьшается вдвое, по сравнению с исходной, т.е. при  $C = C_0/2$ , называется периодом полупревращения  $t_{1/2}$ . Из уравнений (5.5), (5.6), (5.7) следует, что период полупревращения для реакций нулевого, первого и второго порядков равен, соответственно,

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_o}{2K} \tag{5.8a}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K} \tag{5.86}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{C_o \times K} \ . \tag{5.8b}$$

Таким образом, по виду графика зависимости скорости реакции от начальной концентрации мы можем оценить порядок реакции. Определив период полупревращения и при помощи графиков в соответствующих координатах (рис.), можно рассчитать такую важную характеристику процесса, как константа скорости химической реакции.

# **5.5.** Механизм мономолекулярных реакций, протекающих по первому и второму порядкам

В элементарном акте мономолекулярной реакции всегда участвует одна молекула. В соответствии с теорией столкновений реакция начинается со встречи двух активных молекул. Поэтому, казалось бы, бимолекулярные реакции должны иметь второй порядок. Однако, многие бимолекулярные реакции описываются кинетическим уравнением первого порядка, причём порядок реакции может измениться при изменении концентрации (давления) и даже быть дробным.

Объяснение механизма газовых бимолекуляриых реакций может быть следующим. После столкновения активные молекулы могут не только распадаться на продукты реакции, но и дезактивироваться. То есть процесс протекает в две стадии:

$$A + A \bigcup_{k_2}^{k_1} A^* + A; \qquad A^* \sqrt[3]{4} \mathbb{R} P,$$

где:  $A^*$  - активная молекула.

На первой стадии одна из сталкивающихся молекул приобретает достаточно большой избыток энергии, т.е. становится активной. Часть активных молекул теряет энергию при столкновениях (обратная реакция).

Скорость образования конечного продукта –  $W = k_3 \times C^*$ .

Из правила стационарности концентраций (скорость образования промежуточного продукта А\* равна нулю)

$$k_1 \times C^2 - k_2 \times C^* \times C - k_3 \times C^* = 0$$
 имеем:  $k_1 \times C^2 = k_2 \times C^* \times C + k_3 \times C^* u C^* = \frac{k_1 \times C^2}{k_2 \times C + k_3}$ .

Отсюда: 
$$W = k_3 \times \frac{k_1 \times C^2}{k_2 \times C + k_3}$$
.

При малых концентрациях  $k_2 \times C << k_3$  и  $W = k_1 \times C^2$ , т.е. лимитирующей является стадия активации молекул (дезактивация происходит редко), протекающая по второму порядку.

При больших концентрациях  $k_2 \times C >> k_3$  и  $W = \frac{k_1 \times k_3}{k_2} \times C$  , т.е. реакция

протекает по первому порядку, лимитирующей стадией является стадия дезактивации (активные молекулы часто теряют избыточную анергию при столкновениях и не успевают образовать продукты реакции).

При средних концентрациях (давлениях) порядок бимолекулярной реакции может быть меньше двух и больше одного.

# 5.6. Способы определения порядка реакции

Наиболее широко используются три следующие метода определения порядка реакции:

<u>Метод интегрирования</u>. Измеряют концентрацию реагентов и подставляют в уравнения (5.5), (5.6), (5.7). Уравнение, в котором константа скорости будет меньше всего изменяться для различных интервалов времени, соответствует порядку реакции.

<u>Метод времен полупревращения.</u> Определяют время полупревращения для нескольких начальных концентраций. Определяют, пропорционально какой степени начальной концентрации изменяется время полураспада (см. уравнения (5.8)). В общем случае:

$$t_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) \times k \times C_0^{(n-1)}},$$
 (5.9)

где: п – порядок реакции.

<u>Дифференциальный метод</u> (метод Вант-Гоффа). Поскольку  $W = k \times C^n$ , то  $\lg W = n \times \lg C + \lg k$ ; таким образом, тангенс угла наклона прямой в координатах логарифм скорости — логарифм концентрации равен n, т.e. порядку реакции. Обычно измеряют начальные скорости  $W_0$  по наклону касательной к начальной точке кинетических кривых в координатах концентрация — время для нескольких значений начальных концентраций  $C_0$ .

# 5.7. Сложные реакции. Лимитирующая стадия

Кинетические уравнения сложных реакций находят, пользуясь <u>принципом независимого протекания химических реакций;</u> если протекает несколько реакций одновременно, то каждая из них не зависима от остальных,

обладает своей независимой скоростью И независимым изменением концентраций, и для каждой применим основной закон кинетики. Скорость сложной реакции является результатом всех этих независимых изменений.

Рассмотрим обратимую реакцию первого порядка:

$$A \bigcup_{k=1}^{k_1} B$$
.

Принимаем за а концентрацию вещества А в начальный момент времени, а за x – концентрацию вещества В в момент времени t.

При t = 0 имеем только исходное вещество A, т.е. x = 0.

Так как, согласно уравнению реакции, из вещества А образуется такое же количество вещества B, то после истечения времени  $t - C_A + x = a$ .

Для прямой реакции – 
$$W_1 = \frac{dx_1}{dt} = k_1 \times (a - x)$$
, для обратной –

 $W_2 = \frac{dx_2}{dx_2} = k_2 \times x$ ;  $x = x_1 + x_2$  (dx<sub>1</sub> и dx<sub>2</sub> изменение концентрации В в результате прямой и обратной реакций).

Для суммарной реакции -

$$W = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = k_1 \times (a - x) - k_2 \times x \,,$$
 
$$k_1 \times a - k_1 \times x + k_2 \times x = \frac{dx}{dt}$$
 
$$k_1 \times a - x \times (k_1 + k_2) = \frac{dx}{dt}$$
 
$$(k_1 + k_2) \times_{\stackrel{\leftarrow}{c}} \frac{k_1 \times a}{k_1 + k_2} - x \frac{\ddot{0}}{\theta} = \frac{dx}{dt} \,.$$
 В момент равновесия 
$$\frac{dx}{dt} = 0$$
 
$$(k_1 + k_2) \times_{\stackrel{\leftarrow}{c}} \frac{k_1 \times a}{k_1 + k_2} - x_p \frac{\ddot{0}}{\theta} = 0$$
 
$$k_1 + k_2 \stackrel{1}{\longrightarrow} 0 \,, \, \frac{k_1 \times a}{k_1 + k_2} = x_p \,.$$
 Интегрируем, осуществляя подстановку от 0 до x и от 0 до t:

В момент равновесия  $\frac{dx}{dt} = 0$ 

$$(k_1 + k_2) \times_{\mathcal{C}}^{\mathbf{a}} \frac{k_1 \times a}{k_1 + k_2} - x_p \stackrel{\ddot{0}}{\underset{g}{\div}} = 0$$

$$k_1 + k_2^{-1} \ 0 \ , \ \frac{k_1 \times a}{k_1 + k_2} = x_p \ .$$

Интегрируем, осуществляя подстановку от 0 до x и от 0 до t:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \times \ln \frac{k_1 \times a}{k_1 \times a - (k_1 + k_2) \times x},$$

$$(5.10)$$

$$(k_1 + k_2) \times (x_p - x) = \frac{dx}{dt}, \quad \frac{dx}{(x_p - x)} = (k_1 + k_2) \times dt$$

$$\begin{aligned}
x_{p} &= C_{0} - C_{pas.}; x = C_{0} - C; \\
\mathbf{\hat{0}} \frac{dx}{x_{p} - x} &= \mathbf{\hat{0}} (k_{1} + k_{2}) dt; \quad (k_{1} + k_{2}) \times t = \ln \frac{C_{0} - C_{pas.}}{C - C_{pas.}}, \\
&- (\ln x_{p} - x) = (k_{1} + k_{2}) \times t + const
\end{aligned} (5.11)$$

t = 0, x = 0 H  $-(\ln x_p - 0) = const; const = -\ln x_p$ ,

$$\left(k_1 + k_2\right) = \ln \frac{x}{\xi} \frac{x_p}{x_p - x} \frac{\ddot{\mathbf{e}}}{\dot{\mathbf{g}}}.$$
 (5.12)

К <u>параллельным реакциям</u> относятся реакции, в которых исходные процесс разложения бертолетовой

Если параллельно протекают две мономолекулярные реакции:

A
$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 \times (a - x);$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 \times (a - x),$$

где: х – общее количество прореагировавшего А по обеим реакциям; х<sub>1</sub> – количество А, превратившегося по первой реакции;  $X_2$  – по второй.

$$W = \frac{dx}{dt} = \frac{dx_{1}}{dt} + \frac{dx_{2}}{dt} = (k_{1} + k_{2}) \times (a - x),$$

$$k_{1} + k_{2} = \frac{1}{t} \times \ln \frac{a}{(a - x)}.$$
(5.13)

Для параллельных реакций первого порядка отношение количества прореагировавшего вещества в любой момент времени постоянно и равно отношению констант скоростей этих реакций:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1 \times (a - x)}{k_2 \times (a - x)} = \frac{k_1}{k_2} \text{ if } \frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}.$$
 (5.14)

Последовательные (консекутивные) реакции состоят из нескольких

стадий, следующих друг за другом. Примером таких реакций может служить гидролиз трисахаридов:

$$C_{18}H_{32}O_{16} \stackrel{3}{\cancel{4}}\stackrel{\cancel{4}}{\cancel{4}} \otimes C_{6}H_{12}O_{6} + C_{12}H_{22}O_{11} \stackrel{3}{\cancel{4}}\stackrel{\cancel{4}}{\cancel{4}} \otimes 3C_{6}H_{12}O_{6}.$$

Рассмотрим последовательную реакцию, состоящую ИЗ двух мономолекулярных стадий первого порядка:

$$A \stackrel{3}{\cancel{A}} \stackrel{1}{\cancel{A}} \stackrel{1}{\cancel{B}} B \stackrel{3}{\cancel{A}} \stackrel{1}{\cancel{A}} \stackrel{1}{\cancel{B}} C,$$

$$C_A + C_B + C_C = C_A^o,$$

$$C_A = C_A^o \times e^{-k_1 t},$$

$$(5.15)$$

$$C_{B} = \frac{k_{1}}{k_{2} - k_{1}} \times C_{A}^{o} \times \left[e^{-k_{1}t} - e^{k_{2}t}\right], \tag{5.16}$$

$$C_{C} = \frac{C_{A}^{o}}{k_{2} - k_{1}} \times \left[ k_{2} \times \left( 1 - e^{-k_{1}t} \right) - k_{1} \times \left( 1 - e^{-k_{2}t} \right) \right]. \tag{5.17}$$

Монс  $C_A = C_A$   $C_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \times C_A^o \times \left[e^{-k_1 t} - e^{-c}\right],$   $C_C = \frac{C_A^o}{k_2 - k_1} \times \left[k_2 \times \left(1 - e^{-k_1 t}\right) - k_1 \times \left(1 - e^{-k_2 t}\right)\right].$ последовательных реакций которого конечный Одна из особенностей последовательных реакций – существование индукционного периода, в течение которого конечный продукт реакции

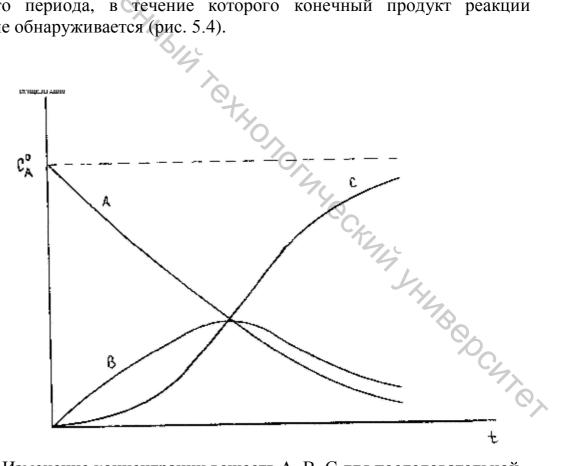


Рис. 5.4 Изменение концентрации веществ А, В, С для последовательной мономолекулярной реакции.

К сопряжённым реакциям относятся реакции вида:

- a) A + B = M
- б) A + C = N,

одна из которых (например, (а) протекает лишь совместно с другой, т.е. индуцируется последней. Вещество С является <u>индуктором</u> реакции (а). Примером подобного типа реакций может служить окисление сульфата железа (II) и йодистого водорода пероксидом водорода. FeSO<sub>4</sub> окисляется сам, но HI – только в присутствии соли FeSO<sub>4</sub>.

Это явление называется <u>химической индукцией</u>. Вещество A ( $H_2O_2$  в нашем примере), общее для обеих реакций, — <u>актор</u>. Вещество B (HI) — акцептор. Вещество C (FeSO<sub>4</sub>) — индуктор.

Сопряжение реакции подразделяется на три группы:

- 1) концентрация индуктора со временем реакции убывает;
- 2) концентрация индуктора со временем не изменяется (каталитические реакции);
- 3) концентрация индуктора возрастает со временем (автокаталитические реакции).

# **5.8.** Зависимость скорости реакции от температуры. Теория активных столкновений

Скорость большинства химических реакций при повышении температуры увеличивается, причём она очень чувствительна к изменению температуры.

Из опытных данных было выведено приближенное *правило Вант-Гоффа* (1884 г.): при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость гомогенной реакции увеличивается обычно в 2-4 раза.

Математически это выражается соотношением:

$$W_{T_2}/W_{T_1} = g^{(T_2 - T_1)/10},$$
 (5.18)

где:  $W_{T_2}$  и  $W_{T_1}$  – скорости реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ;

 $\gamma$  - температурный коэффициент скорости реакции, показывающий во сколько раз увеличивается скорость реакции при увеличении температуры на 10 градусов.

Попробуем объяснить влияние температуры на скорость реакции. Каждая реагирующая частица (молекула, радикал, ион) более или менее энергетически устойчива. Перестройка реагирующих частиц, т.е. превращение их в продукты реакции, требует разрыва или ослабления химических связей, на что необходимо затратить энергию. При столкновении в продукты реакции превращаются только те частицы, которые обладают достаточной для этого энергией. Такие частицы называются активными, а само столкновение, приводящее к продуктам реакции, – активным столкновением. С увеличением

температуры возрастает кинетическая энергия частиц, увеличивается доля активных частиц в реакционной смеси и растет число активных столкновений, что и является причиной возрастания скорости реакции с повышением температуры.

# 5.9. Уравнение Аррениуса. Энергия активации

Как мы уже установили, превращение исходных частиц в продукты реакции требует преодоления потенциального барьера, который называется энергией активации химической реакции Е. Чем больше высота этого барьера, или энергия активации, тем частицам труднее его преодолеть и тем меньше скорость реакции. Другими словами, энергия активации — минимальный избыток энергии над средней энергией исходных веществ, который необходим частицам, чтобы осуществить активное столкновение, т.е. превратиться в продукты реакции.

Зависимость скорости (или константы скорости) химической реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса (1889 г.). Ниже приведены несколько разновидностей уравнения Аррениуса.

$$W = W_{0} \times e^{-E/RT}, k = k_{0} \times e^{-E/RT}, \frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^{2}}, \ln k = -\frac{DE}{RT} + B,$$

$$\ln \frac{k_{T2}}{k_{T1}} = \frac{E}{R} \times \frac{(T_{2} - T_{1})}{T_{1} \times T_{2}},$$
(5.19)

где:  $k_0$  — так называемый <u>предэкспоненциальный множитель</u>, представляющий собой полную частоту столкновений между частицами исходных веществ. Предэкспоненциальный множитель (частотный фактор) и энергия активации практически не зависят от температуры, т.е. являются характеристикой данной реакции и могут дать определенную информацию о механизме реакции. Если построить график зависимости lnk от 1/T, то тангенс угла наклона  $\alpha$  получившейся прямой равен — E/R или  $tgb = \frac{E}{R}$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает  $lnk_0$  (рис.).

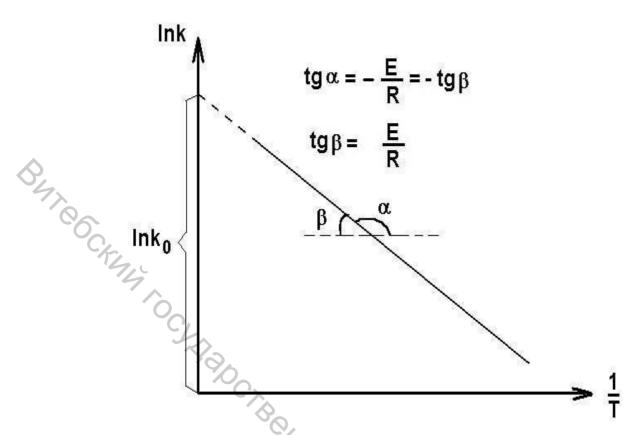


Рис. 5.5. Температурная зависимость константы скорости химической реакции в координатах lnk - 1/T.

По численному значению энергии активации можно сделать предварительный, но зачастую очень важный, вывод о механизме реакции. Для большинства молекулярных реакций она лежит в пределах 50-200 кДж/моль. Для реакции с участием атомов и радикалов вследствие их большей реакционной способности она меньше 50 кДж/моль, а для взаимодействия ионов близка к нулю.

#### 5.10. Теория переходного состояния. Активированный комплекс

Рассмотрим одну из простейших реакций – реакцию обмена между атомами и молекулами водорода:

$$H + H_2 = H_2 + H$$
.

Пометив атомы водорода индексами А, В, С, запишем уравнение следующим образом:

$$H_A + H_B H_C \otimes H_A - H_B - H_C \otimes H_A - H_B + H_C$$

График зависимости потенциальной энергии этой системы от координаты или пути реакции изображен на рис.

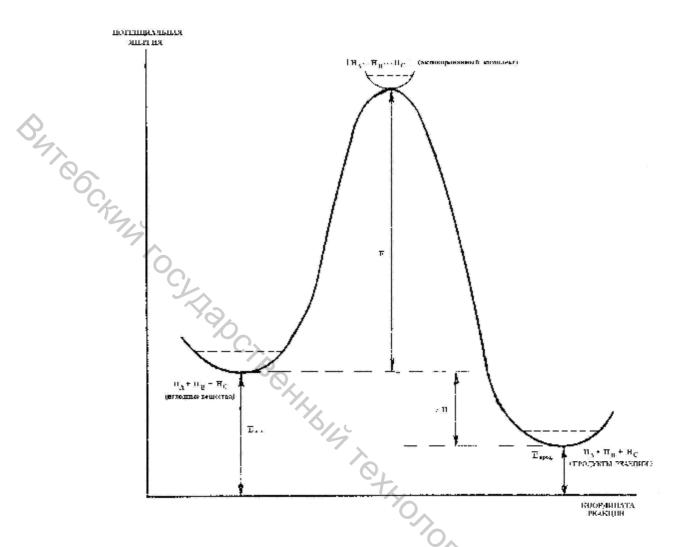


Рис. 5.6 Энергетическая диаграмма реакции.

Состояние системы на вершине потенциального барьера называется переходным или активированным комплексом. Разность между энергией активированного комплекса и средней энергией исходных вещест и есть энергия активации. Переходное состояние неустойчиво и является чем-то средним между исходными веществами и продуктами реакции; химические связи, характерные для исходных веществ, в нем уже не такие прочные, т.е. разрыхлены, но образование связей, характерных для продуктов реакции, еще не завершилось. То есть связь НВ...НС в НА...НВ...НС уже слабее связи исходной молекулы H<sub>B</sub>-H<sub>C</sub>, а связь H<sub>A</sub>...H<sub>B</sub> в активированном комплексе еще не достигла прочности связи На-Нв продукта реакции. Образование активированного комплекса выгодно тем, что перераспределение связей в нем идет синхронно (одновременно) и энергия, необходимая на разрыв связей в исходных веществах, частично компенсируется энергией, выделяющейся образовании связей продуктов реакции. Если бы наша реакция шла через стадию диссоциации Н<sub>2</sub>, то потребовалась энергия 435,1 кДж/моль, в то время как экспериментально определенная энергия активации этого процесса составляет всего 36,8 кДж/моль.

Переходное состояние (активированное состояние), благодаря максимальной энергии, является крайне неустойчивым, «время жизни» его мало, выделить его практически невозможно.

Из кинетической теории газов (Вы знакомились в курсе физики) следует, что число активных столкновений равно:

$$Z_{a\kappa m} = Z \times e^{-E/RT}$$

 $Z_{akm} - Z_{-}$  где: Z — общее число столкновений п молекул, находящихся в единице  $Z_{-}$  гекунду:

$$Z = 2 \times d^2 \times n^2 \times \sqrt{\frac{p \times RT}{M}},$$

где: d – эффективный диаметр молекулы).

В результате каждого столкновения расходуется две активные молекулы, т.е. скорость реакции равна удвоенному числу активных столкновений в единицу времени:  $W = 2Z_{a\kappa m}$ , или

$$W = 4 \times d^2 \times n^2 \times \sqrt{\frac{p \times RT}{M}} \times e^{-E/RT}, \qquad (5.20)$$

т.е. скорость реакции пропорциональна квадрату концентрации n<sup>2</sup>:  $W = k \times n^2$ , откуда

$$k = \frac{W}{n^2} = 4 \times d^2 \times \sqrt{\frac{p \times RT}{M}} \times e^{-E/RT} = \frac{2Z}{n^2} \times e^{-E/RT}.$$
 (5.21)

Сравнение уравнения (5.21) с уравнением Аррениуса (5.19) позволяет детально установить физический смысл предэкспоненциального множителя, который пропорционален общему числу столкновений молекул в единицу времени в единице объема. При n = 1 (единичной концентрации) и для реакций типа  $A + B = C k_{\theta} = Z$  уравнение Аррениуса часто записывают в виде

$$k = \mathbf{Z} \times e^{-E/RT} \,. \tag{5.22}$$

Таким образом, мы показали, что, пользуясь формулами теории активных столкновений, можно рассчитать значения констант скоростей реакции. В случае сложных молекул для осуществления реакции, кроме определенного запаса энергии, необходима определенная ориентация частиц. Поэтому из общего количества эффективных столкновений действенна лишь некоторая часть из них, т.е.

$$k = p \times \mathbf{Z} \times e^{-E/RT}, \qquad (5.23)$$

где: р – некий коэффициент, называемый стерическим (вероятностным) учитывающий действенность эффективных столкновений. фактором и Стерический фактор, как нетрудно догадаться, должен быть связан с изменением энтропии (геометрии частиц) в ходе реакции.

Из теории абсолютных скоростей реакции (подробное рассмотрение ее, к сожалению, выходит за рамки данного курса) следует: 047.06C

$$k = \frac{RT}{N_A \times h} \times e^{DS^{1}/RT} \times e^{-DH^{1}/RT}.$$
 (5.24)

Для реакций в растворах:

$$p \times \mathbf{Z} = k_0 = \frac{k \times T}{h} \times e^{\mathrm{DS}^{1}/R}, E = \mathrm{D}H^{1} + RT.$$
 (5.25)

Для реакций в газовой фазе:

$$k_0 = \frac{k \times T}{h} \times e^{DS^{1}/R} \times e^{-Dn} \times e^{-DH^{1}/RT}, \qquad (5.26)$$

где:  $\Delta n$  – изменение числа молей в газовой реакции,

k – константа Больцмана,

h – постоянная Планка,

N<sub>A</sub> – число Авогадро,

 $\mathbf{D}\mathbf{S}^{\text{T}}$  - энтропия активации (изменение энтропии при образовании активированного комплекса),

 $\mathbf{D}\boldsymbol{H}^{\scriptscriptstyle \mathrm{T}}$  - энтальпия активации процесса.

Таким образом, по экспериментально определенным активационным параметрам реакции k<sub>o</sub> и E по уравнениям (5.24), (5.25) или (5.26) можно рассчитать энтропию и энтальпию активации и далее энергию Гиббса.

### 5.11. Фотохимические реакции

Фотохимической реакцией называется реакция, протекающая под действием света или излучений, близких к длине волны видимого света. В этом случае дополнительная энергия, необходимая частицам для преодоления энергетического барьера, приносится излучением.

В случае фотохимических реакций можно выделить первичные процессы, непосредственно вызываемые светом, и вторичные реакции, не требующие освещения и поэтому называемые темновыми.

Основными первичными процессами фотохимических реакций являются следующие:

- 1. Возбуждение частиц, в результате чего образуются менее устойчивые частицы, способные к дальнейшим превращениям.
  - 2. Фотолиз частиц диссоциация их на атомы и радикалы:

$$AB + hn = A + B$$
.

3. Ионизация молекул или атомов:

$$M + hn = M^+ + e.$$

Активная частица может передавать свою энергию молекуле другого вещества, а та затем вступает в химическую реакцию, этот процесс называется сенсибилизацией:

$$Hg + hn = Hg^* : Hg^* + H_2 = Hg + 2H^*.$$

Основными законами фотохимии являются следующие:

- Химически активным излучение, которое является ЛИШЬ TO поглощается реакционной смесью.
- 2. Каждый поглощенный квант света вызывает превращение одной молекулы (закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна).

Этот закон справедлив только для первичных реакций.

Отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных фотонов называется квантовым выходом реакции у.

$$g = \frac{n_p}{n_\phi}$$

Скорость фотохимической реакции пропорциональна интенсивности падающего света  $J_0$ , концентрации n и длине пути луча в растворе 1:

$$W = \frac{dn_p}{dt} = g \times \frac{J_0}{hn} \times (1 - e^{-ent}). \tag{5.27.}$$

Для первичных реакций квантовый выход должен быть равен единице. Для всей фотохимической реакции он может сильно отличаться от единицы OCH NO. вследствие развития вторичных реакций.

Примеры реакций с  $\gamma = 1$  ( их довольно мало):

$$H_2 + O_2 = H_2O_2$$
  
 $H_2S = H_2 + S$ .

Квантовый выход меньше единицы для реакции газов с малым давлением (благоприятно для деэактивации возбужденных молекул испусканием света) или реакции в растворах (понижение квантового выхода за счет рекобинации

активных частип).

Так, для фотосинтеза:

$$CO_2 + H_2O = 1/6 C_6H_{12}O_6 + O_2, g = 0,1.$$

Квантовый выход больше единицы для реакций типа:

$$O_2 + hn = O_2^*$$
  
 $O_2^* + O_2 = O_3 + O^*$   
 $O^* + O_2 = O_3$ .

Для цепных фотохимических реакций у обычно намного больше единицы.

Еще одной особенностью фотохимических реакций, которую отметим, является слабая зависимость скорости реакции от температуры.

### 5.12. Химическое действие излучений высоких энергий. Радиолиз воды

Изучением химического действия излучений высоких энергий (типа рентгеновских и у-лучей) занимается радиационная химия.

Поглощение видимого света (энергия 1,2-12 эВ) может привести к наружных электронных облаков возбуждению атомов. Поглошение обладающего большей рентгеновского излучения, энергией, вызывает возбуждение или даже отделение электронов внутренних оболочек атома. Поэтому химическое воздействие рентгеновских лучей проявляется в большей степени, чем при действии видимого света, ИК- или УФ-лучей.

Химическое разложение вещества под действием радиоактивных излучений называется радиолизом.

Рассмотрим радиолиз воды. Облучение чистой воды рентгеновскими лучами не приводит к получению новых веществ, но присутствие примесей может существенно влиять на результат облучения.

Под действием рентгеновских лучей молекулы воды активируются с Beoch Chief образованием свободного радикала HO<sup>•</sup> и атома водорода:

$$H_2O \hat{U} HO' + H'$$

часть их рекомбинирует, а часть вступает во взаимодействие по реакциям:

$$H' + H' = H_2$$
  
 $HO' + OH = H_2O_2$   
 $HO' + H_2 = H_2O + H'$   
 $H' + H_2O_2 = H_2O + HO'$ .

В воде во время облучения устанавливается стационарная концентрация водорода и пероксида водорода (порядка нескольких микромоль/л).

Присутствие в воде растворенных веществ обычно увеличивает эту стационарную концентрацию. Некоторые растворенные вещества при этом окисляются или восстанавливаются. Это используется при очистке и контроле качества воды.

Радиационный метод воздействия начинает находить все более широкое применение для возбуждения химических процессов, обладающих цепным механизмом.

действием рентгеновского излучения – используется в медицине, анализе веществ, контроле качества изделий и т.п.

Облучение веществ излучениями высоких энергий (нейтронами) используется в радиоактивационном анализе, позволяющем определять ~10<sup>-6</sup>- $10^{-8}$  % примесей в основном веществе.

# 5.13. Цепные реакции

Цепными называются реакции, протекающие с участием активных частиц (свободных атомов и радикалов) и состоящие из большого количества повторяющихся стадий.

Первичная реакция, начатая одной активной частицей, может вызывать целую цепь дальнейших превращений. Раз начавшись, цепная реакция продолжается до тех пор, пока не прореагирует все вещество или активные частицы не исчезнут.

Типичный пример цепной реакции – взаимодействие хлора и водорода на  $Cl_2 = 2Cl$ . свету:

$$Cl_2 = 2Cl$$

Реакция, типа приведенной, в которой возникают первичные активные частицы, называется реакцией зарождения цепи.

частиц, называются Реакции, протекающие с участием активных 14B00C4707 реакциями роста (продолжения) цепи:

$$Cl' + H_2 = HCl + H'$$
  
 $H' + Cl_2 = HCl + Cl'$ .

В этих реакциях вновь образуются активные частицы. Повторяющиеся стадии называются звеньями цепи. Число полных звеньев, приходящихся на каждую активную частицу, называется длиной цепи. Стадии, которые приводят к исчезновению активных частип, называются обрывом цепи:

$$2Cl' = Cl_2$$
,  $2H' = H_2$ ,  $H' + Cl' = 2HCl$ .

Вероятность обрыва цепи β на каждом звене связана с длиной цепи:

$$\mathbf{n} = \frac{1}{\mathbf{b}} \text{ или } \mathbf{n} = \frac{W_{npool}}{W_{oool}}, \tag{5.28}$$

где:  $W_{\text{прод.}}$  и  $W_{\text{обр.}}$  – скорости продолжения и обрыва цепи, соответственно.

Активные частицы могут образовываться при различных воздействиях на исходную смесь (облучение светом, нагревание, электрический разряд, введение инициатора, катализатора и т.п.).

Реакции обрыва цепи редко осуществляются путем двойного столкновения активных частиц, т.к. образующаяся при этом молекула обладает повышенной энергией и снова распадается на активные частицы. Чтобы этого не произошло, избыток энергии должен быть передан какой-то третьей частице (М) – молекуле примеси или стенке сосуда. Поэтому скорость цепных реакций сильно зависит от поверхности (в том числе и ее формы) сосуда и различных примесей. Примеси понижают скорость цепной реакции за счет:

1) увеличения числа тройных столкновений:

$$2H' + M = H_2 + M^*;$$

2) образования менее активных соединений:

$$H' + O_2 (примесь) = HO_2';$$
  
 $HO_2' = \frac{1}{2}H_2 + O_2 (стенка).$ 

Обрыв цепей может происходить путем адсорбции (поглощения) активных частиц стенкою сосуда, т.е. скорость реакции зависит и от материала сосуда. Так, покрытие стеклянного сосуда парафином увеличивает скорость цепной реакции.

Рассмотрим кинетические закономерности протекания неразветвленных цепных реакций. <u>Неразветвленной</u> называется такая цепная реакция, в элементарном акте которой один атом или радикал дает не больше одного нового.

Отметим, что цепные реакции могут протекать по очень сложному кинетическому закону и не иметь определенного порядка. Так, кинетическое уравнение реакции образования бромистого водорода

$$H_2 + Br_2 = 2HBr$$

имеет вид:

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = \frac{k \times C_{H_2} \times C_{Br_2}^{1/2}}{1 + k' \times C_{HBr}/C_{Br_2}},$$

где: k и k' - константы.

Если звено состоит из двух элементарных реакций, в каждой из которых расходуются исходные вещества Аі и образуются продукты реакции Ві:

$$R_{1}^{+} + A_{1}^{k_{1}} = B_{1} + R_{2}^{+}$$

$$R_{2}^{+} + A_{2}^{-} = B_{2} + R_{1}^{+}, \text{ TO}$$

$$-\frac{d \cdot (A_{1})}{dt} = \frac{d \cdot (B_{1})}{dt} = k_{1} \times (A_{1}) \times (A_{1}) \times (A_{1}) = \frac{d \cdot (A_{2})}{dt} = \frac{d \cdot (B_{2})}{dt} = k_{2} \times (A_{2}) \times (A_{2}).$$

Обозначив скорость зарождения цепей  $W_0$ , которая является функцией концентраций исходных веществ  $A_1$  и  $A_2$  или инициирующих добавок, а скорости гибели радикалов  $W_{R1}$  и  $W_{R2}$ , получаем:

$$\frac{d[R_{1}]}{dt} = W_{0} - k_{1} \times [R_{1}] \times [A_{1}] + k_{2} \times [R_{2}] \times [A_{2}] - W_{R_{1}}$$

$$\frac{d[R_{2}]}{dt} = k_{1} \times [R_{1}] \times [A_{1}] - k_{2} \times [R_{2}] \times [A_{2}] - W_{R_{2}}.$$

Концентрацию свободных радикалов можно считать постоянной, т.е. скорость зарождения цепей должна быть равна скорости их гибели:

$$W_{0} = W_{R_{1}} + W_{R_{3}}.$$

Если обрыв цепи идет только на одном из свободных радикалов (так называемый линейный обрыв цепи), то  $\mathbf{W_0} = \mathbf{k_3} \times [\mathbf{R_i}]$  и  $[\mathbf{R_i}] = \mathbf{W_0} / \mathbf{k_3}$  (k<sub>3</sub> – константа скорости обрыва).

Для квадратичного обрыва:

$$W_{\scriptscriptstyle 0} = 2k_{\scriptscriptstyle 3} imes \left[R_{\scriptscriptstyle i}^{\scriptscriptstyle \perp}\right]^{\scriptscriptstyle 2}$$
 и  $\left[R_{\scriptscriptstyle i}^{\scriptscriptstyle \perp}\right] = \sqrt{W_{\scriptscriptstyle 0} \over 2k_{\scriptscriptstyle 3}}$ 

Скорость цепной реакции:

$$W = k_i \times \frac{W_0}{k_3} \times [A_i]$$
 (линейный обрыв), (5.29) 
$$W = k_i \times \sqrt{\frac{W_0}{2k_3}} \times [A_i]$$
 (квадратичный обрыв). (5.30)

Таким образом, стадия зарождения цепи, протекающая с участием свободного радикала, на которой происходит основной обрыв цепи, является лимитирующей стадией, и индекс относится к лимитирующей стадии продолжения цепи.

Приведем еще несколько соотношений, справедливых для подобного типа цепных реакций:

а) для линейного обрыва цепи:

$$n = \frac{W}{W_0} = \frac{k_i}{k_3} \times \hat{\mathbf{g}} A_i \, \hat{\mathbf{H}} \, \mathbf{H} \, E_{\phi\phi} = E_0 + E - E_3; \qquad (5.31)$$

б) для квадратичного обрыва:

$$n = \frac{k_i}{\sqrt{2 \times k_3 \times W_0}} \times A \text{ M } E_{\theta \phi} = \frac{1}{2}E + E - \frac{1}{2}E_3. \tag{5.32}$$

Если расход одной активной частицы приводит к образованию двух и большего количества таких частиц, реакция называется разветвленной. Схема такой реакции приведена на рис. Примером разветвленной реакции может служить горение водорода.

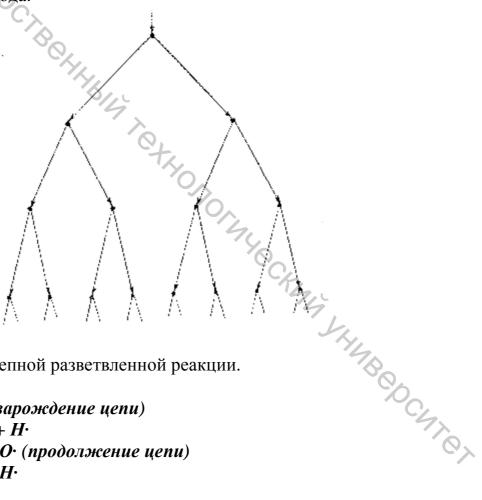


Рис. 5.7. Схема цепной разветвленной реакции.

$$H_2 + O_2 = 2HO \cdot (зарождение цепи)$$
 $HO \cdot + H_2 = H_2O + H \cdot$ 
 $H \cdot + O_2 = HO \cdot + \cdot O \cdot (продолжение цепи)$ 
 $\cdot O \cdot + H_2 = HO \cdot + H \cdot$ 
 $2H \cdot = H_2$ 
 $2OH \cdot = H_2O_2 (обрыв цепи).$ 

Если на стадии разветвления из одной образуются две активные частицы и разветвление происходит реже обрывов, то для реакции справедливо выражение:

$$n = n_{\underbrace{*}} \underbrace{*}_{\underbrace{c}} \underbrace{1 - e^{-\frac{bdt}{t_0}}}_{\underbrace{\dot{c}}} \underbrace{\dot{c}}_{,}$$

$$(5.33)$$

где: n — число активных частиц в единице объема в момент времени t,  $t_0$  — среднее время их жизни,

 $\beta, \, \delta$  – вероятности обрыва и разветвления цепи, соответственно.

При  $\beta$ - $\delta$  < 0, то есть когда разветвление преобладает над обрывом, число активных частиц постоянно растет, реакция протекает с самоускорением и взрывом.

#### 5.14. Особенности кинетики гетерогенных процессов

Скорость гетерогенных процессов зависит от размеров и состояния поверхности раздела фаз, а также от скорости их относительного движения. Гетерогенные процессы всегда многостадийны. Кроме основного процесса, протекающего на границе раздела фаз, обязательны стадии подвода к этой поверхности исходных веществ и отвода от нее продуктов реакции (с участием жидких и газообразных фаз). Скорость суммарного процесса определяется наиболее медленной стадией.

Если определяющей стадией является химическая реакция на границе раздела фаз, то гетерогенная реакция описывается законами химической кинетики и протекает в кинетической области. Если наиболее медленно совершается подвод и отвод веществ, то гетерогенный процесс описывается законами диффузии и протекает в диффузионной области. Для диффузионной области температурный коэффициент скорости реакции лежит обычно в пределах 1,1-1,4, а энергия активации — 5-20 кДж/моль, в то время как для реакций, протекающих в кинетической области, эти значения лежат в пределах 2-4 и 50-200 кДж/моль, соответственно.

Для химической реакции первого порядка, протекающей на поверхности при условии стационарности:

$$k \times C = b \times (C_0 - C),$$

где:  $\beta$  - коэффициент массопередачи, равный  $\frac{\mathcal{A}S}{x}$  (Д – коэффициент диффузии, S – площадь, x – расстояние от поверхности), откуда концентрация С на поверхности равна:

$$C = \frac{\mathbf{b}}{k + \mathbf{b}} \times C_0$$

и, таким образом,

$$W = k \times C = \frac{k \cdot b}{k + b} \times C_0 = \frac{C_0}{\frac{1}{k} + \frac{1}{b}}.$$

При  $k >> \beta$ ,  $W = \beta \cdot C_0$ , и реакция протекает в диффузионной области, а при  $k \ll \beta$ ,  $W = k \cdot C_0 - в$  кинетической.

#### 5.15. Кинетика растворения и кристаллизации

Скорость растворения твердого тела в жидкости подчиняется уравнению:

$$W_p = k \times S \times (C_{nac.} - C). \tag{5.35}$$

где: S – площадь соприкосновения твердого тела с жидкостью,

С – концентрация растворяющегося вещества в глубине жидкости,

Снас. – концентрация насыщенного раствора,

k – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы веществ, температуры и условий растворения.

Анализ уравнения (5.35) свидетельствует о том, что скорость растворения тем выше, чем больше площадь соприкосновения фаз и разность между достигнутой и максимально возможной концентрациями растворенного вещества в условиях растворения.

ряде случаев в гетерогенных процессах образуются конденсированные фазы. При этом новая фаза сначала образуется в виде небольших кристалликов или капель (зародышей), которые обладают поверхностной энергии запасом поэтому избыточным начинают Скорость кристаллизации описывается самопроизвольно объединяться. уравнением:

$$\mathbf{W} = \mathbf{K} \times e^{-\frac{k' \times s^3}{T \times (DT)^2}} \times e^{-\frac{E}{RT}},$$
(5.36)

где: K u k' - постоянные,

 $DT = T_{nn} - T$  — переохлаждение жидкости (разница между температурой T, при которой начинается кристаллизация, и равновесной температурой плавления  $T_{nn}$ ),

σ - поверхностное натяжение жидкости,

E – энергия активации процесса доставки вещества к поверхности зародыша.

Нерастворимые примеси, присутствующие в жидкости, обычно понижают работу, необходимую для образования зародыша, и служат центрами кристаллизации.

Растворимые примеси, влияющие на скорость кристаллизации из жидкой фазы, называются модификаторами. Их применение позволяет регулировать процесс кристаллизации и получать твердые вещества с заданными свойствами.

#### Вопросы для самоконтроля

- 1. Может ли константа скорости реакции быть отрицательной величиной?
- 2. Выведите единицы измерения констант скорости нулевого, первого и второго порядков.
- 3. Может ли порядок быть больше, меньше, равен молекулярности реакции; в каких случаях?
- 4. В каком случае реакция считается кинетически обратимой, может ли такая реакция быть термодинамически обратимой?
- такая реакция оыть термодинами гос.... обратимых реакций: 5. Запишите выражение для скорости следующих обратимых реакций:

$$A \Leftrightarrow 2B$$
,  $A + B \Leftrightarrow 2C$ ,  $A + 2B \Leftrightarrow 2C$ .

6. Запишите дифференциальные уравнения скорости накопления промежуточного и конечного продуктов в последовательных реакциях:

$$A \rightarrow 2B \rightarrow \mathcal{A}$$
.

- 7. С помощью уравнения Аррениуса докажите, что температурный коэффициент скорости элементарной реакции всегда больше единицы.
- 8. Может ли энергия активации реакции быть равной нулю, меньше нуля?
- 9. От каких факторов, согласно теории активированного комплекса, должна зависеть величина стерического множителя?
- 10. Может ли квантовый выход фотохимической реакции быть меньше нуля, равен нулю?
- 11. Вещество А смешано с В и С в равных концентрациях (по 1 моль/л). Через 1000 с осталось 50 % А. Сколько вещества А останется через 2000 с, если реакция имеет первый, второй, нулевой порядки?
- 12. Константа скорости реакции

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

равна 5,4 л/моль с<sup>-1</sup>. Сколько эфира прореагирует за 10 мин при равенстве полиситраций обоих исходных веществ 0,02 моль/л? Какова должна быть наминия концентрация эфира, чтобы за то же время прореагировало 98 % эфи-

13. Реакция превращения A в B является мономолекулярной обратимой реакцией первого порядка. Уменьшение концентрации вещества  $\Lambda$   $(C_A^0 - C_A = x)$  со временем приведено в таблице.

t, мин	0	10	30	50	90	при достижении равновсов
$\times \cdot 10^3$ ,	0,0	3,5	-8,5	12	15	17
моль/л						40.000.000.000.000.000

Определите константы скорости прямой и обратной реакции и констант равновесия  $K_C$ , если в начальный момент времени концентрация  $\Lambda$  в растно была 0,05 моль/л.

- 14. Для реакции разложения некоторого вещества в парах (концентраны в моль/л, время в с) константа скорости реакции при 460 °C равы 0,035 с<sup>-1</sup>, а при 518 °C равна 0,043 с<sup>-1</sup>. Найдите температурный колфициент скорости, энергию активации, константу скорости реакция при 486 °C.
- 15. Константы скорости реакции разложения органической кислоты водном растворе имеют следующие значения:

T, K	273,2	293,2	313,2	333,3
k 10 <sup>5</sup> , мин <sup>-1</sup>	2,46	47,5	576	5380
	0//			

Определите энергию активации, предэкспоненциальный множитель уравнении Аррениуса, энтальпию, энтропию, энергию Гиббса активации, пер од полураспада для этой кислоты при 373,2 К,если реакция является реакция первого порядка.

#### ЛЕКЦИЯ 6

#### КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ

#### 6.1. Общие свойства катализаторов. Ингибиторы

<u>Каталитическими</u> называются реакции, протекающие с участием <u>катализаторов</u> — веществ, многократно вступающих в промежуточное химическое взаимодействие с участниками реакций и восстанавливающихся после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав. Катализаторы сильно влияют на скорость реакции, увеличивая ее в случае так называемого <u>положительного катализа</u> и понижая ее в случае <u>отрицательного</u>. Вещества, в присутствии которых скорость реакции уменьшается, называются <u>ингибиторами</u>. Если один из продуктов реакции может быть катализатором, то такая реакция называется <u>автокаталитической</u>.

Огромное практическое значение катализаторов в том, что они позволяют быстро, с минимальными затратами энергии получать в большом количестве самые разнообразные вещества.

При гомогенном катализе катализатор и все реагенты составляют одну общую фазу. Например:

$$2SO_{1} + O_{2} - \frac{3}{4} \otimes 2SO_{3}$$
.

При гетерогенном катализе каталитическая реакция протекает на границе раздела фаз. Например:

$$2H_{1}O_{2}(\mathcal{H}_{1})^{3}/4\mathbb{R}^{2}$$
 $2H_{1}O+O_{2}$ .

Рассмотрим общие свойства катализаторов.

- 1. Катализаторы не влияют на положение термодинамического равновесия, т.е. на величину константы равновесия обратимой реакции.
- 2. Катализаторы обладают избирательностью (специфичностью, селективностью) действия, т.е. определенный катализатор ускоряет преимущественно лишь определенные реакции. Применяя селективно действующий катализатор, можно осуществить превращение по одному, заранее выбранному направлению. Так, взаимодействие пероксида водорода с тиосульфатом натрия в присутствии различных катализаторов приводит к разным продуктам реакции:

$$H_2O_2 + 2S_2O_3^{2-} + 2H^+ \frac{3}{2} \frac{3}{4} \mathbb{R} 2H_2O + S_4O_6^{2-}$$
  
 $4H_2O_2 + S_2O_3^{2-} \frac{3}{4} \frac{3}{2} \frac{3}{4} \mathbb{R} 2SO_4^{2-} + 2H^+ + 3H_2O$ .

3. Для заметного каталитического действия обычно достаточно очень маленького количества катализатора. Одна молекула катализатора

- может «заставить» вступить в реакцию миллионы молекул реагирующих веществ.
- 4. Влияние катализатора на скорость реакции характеризуется удельной каталитической активностью, равной отношению скорости каталитической реакции, отнесенной к единице количества катализатора (гомогенный) или к единице площади поверхности раздела (гетерогенный) катализ.
- 5. Катализаторы <u>уменьшают энергию активации</u> реакции (при положительном катализе).

#### 6.2. Изменение энергии активации при гомогенном катализе

Превращение вещества А в Д в присутствии катализатора можно представить следующей схемой:

$$A + K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\ll}} AK \sqrt[3/2]{4} \mathbb{R} / I + K.$$

Энергетическая диаграмма такого процесса представлена на рис. 6.1

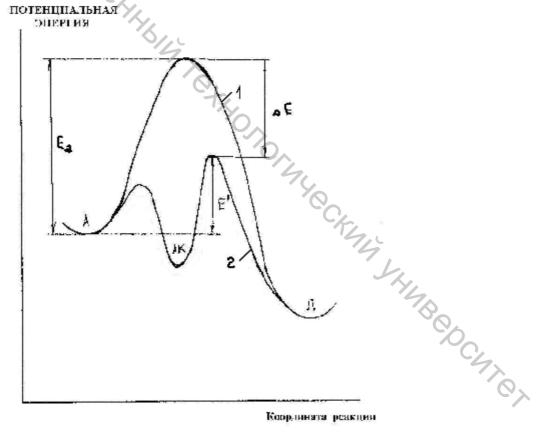


Рис. 6.1 Энергетическая диаграмма реакции, протекающей без участия катализатора (1); энергетическая диаграмма каталитической реакции (2).

Из рис. видно, что энергия активации каталитической реакции  $E_a'$  меньше энергии активации некаталитической реакции  $E_a$ . Этим объясняется возрастание скорости реакции в присутствии катализатора. Чем больше

снижение энергии активации  $DE = E_a' - E_a$ , тем активнее катализатор.

Механизм действия катализатора может быть сложным, но всегда в присутствии его реакция идет иначе, чем без него.

Для гомогенных реакций установлено, что катализатор с одним или несколькими из исходных веществ образует промежуточное реакционноспособное соединение (АК), называемое каталитическим комплексом, которое намного легче превращается в продукты реакции, регенерируя при этом катализатор.

В случае гетерогенного катализа на поверхности катализатора образуются промежуточные поверхностные соединения, что также приводит к снижению энергии активации. Этот процесс происходит на активных участках (центрах) катализатора. Силовые поля активных центров ослабляют связи между атомами адсорбированных молекул, что приводит к повышению их реакционной способности.

#### 6.3. Теория гомогенного катализа

Главным положением теории гомогенного катализа, как уже отмечалось, является представление о том, что в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные соединения катализатора с реагирующими веществами (каталитические комплексы), которые затем распадаются до продуктов с регенерацией катализатора.

Рассмотрим, в качестве примера, термическое разложение ацетальдегида

$$CH_3COH = CH_4 + CO$$
,

катализируемое парами йода. При 518 °C энергия активации некаталитической реакции равна 191,1, а каталитической - 136,5 кДж/моль. Это происходит потому, что в присутствии паров йода реакция идет в две стадии:

$$CH_3COH + I_2 = CH_3I + HI + CO$$
  
 $CH_3I + HI = CH_4 + I_2$ 

энергия активации которой намного меньше, чем энергия активации некаталитической реакции. Это пример реакции, в которой промежуточные вещества более или менее устойчивы. Обычно, промежуточные вещества в гомогенном катализе неустойчивы, и их трудно выделить. Их образование, обычно, подтверждается различными физико-химическими методами.

Рассмотрим подробнее каталитическую реакцию, протекающую в две стадии:

$$A + K \overset{k_1}{\underset{k_2}{\leftarrow}} AK$$

$$AK + B \frac{3}{4} \mathbb{R} P + K$$
.

используя метод стационарных концентраций. По этому методу скорость образования промежуточных продуктов в стационарном состоянии равна нулю.

$$\frac{d\left[AK\right]}{dt} = k_1 \times \left[A\right] \times \left[K\right] - k_2 \times \left[AK\right] - k_3 \times \left[AK\right] \times \left[B\right] = 0$$

$$\left[AK\right] \times \left(k_2 + k_3 \times \left[B\right]\right) = k_1 \times \left[A\right] \times \left[K\right] = k_1 \times \left[A\right] \times \left(\left[K\right]_0 - \left[AK\right]\right) = k_1 \times \left[A\right] \times \left[K\right]_0 - k_1 \times \left[AK\right] \times \left[A\right],$$

где  $\left[K\right]_0$  – исходная концентрация катализатора,  $\left[K\right]$  – концентрация катализатора после образования промежуточного соединения  $\left[AK\right]$ ,

откуда:

$$[AK] = \frac{k_1 \times [A] \times [K]_0}{k_1 \times [A] + k_2 + k_3 \times [B]}.$$

Подставив полученное выражение для [AK] в уравнение скорости образования W конечных продуктов, получаем:

$$W = \frac{d[P]}{dt} = k_3 \times [AK] \times [B] = \frac{k_1 \times k_3 \times [A] \times [K]_0 \times [B]}{k_1 \times [A] + k_2 + k_3 \times [B]}.$$
 (6.1)

Проанализируем полученное выражение (6.1).

При больших концентрациях исходного вещества A (субстрат)  $k_1 \times [A] >> k_2 + k_3 \times [B]$ , скорость реакции  $W = k_3 \times [B] \times [K]_0$ , реакция описывается кинетическим уравнением реакции первого порядка по концентрации B и нулевого – по концентрации A.

При больших концентрациях В

$$k_3 \times [B] >> k_1 \times [A] + k_2$$
, тогда скорость  $W = k_1 \times [A] \times [K]_0$ ,

и мы имеем первый порядок по веществу А и нулевой – по В.

Если 
$$k_2 >> k_1 \times [A] + k_3 \times [B]$$
,  $W = k_1 \times \frac{k_3}{k_2} \times [A] \times [B] \times [K]_0$ , т.е. – первый

порядок и по концентрации А, и по концентрации В.

Если В отсутствует, а К – фермент (биологический катализатор), то выражение (6.1) трансформируется в уравнение Михаэлиса-Ментена:

$$W = \frac{k_1 \times k_3 \times \left[A\right] \times \left[K\right]_0}{k_2 + k_3 + k_1 \times \left[A\right]} = \frac{k_3 \times \left[A\right] \times \left[K\right]_0}{\left[A\right] + \left(k_2 + k_3\right)_{k_1}} = \frac{k_3 \times \left[A\right] \times \left[K\right]_0}{K_m + \left[A\right]} = \frac{W_{\text{max}} \times \left[A\right]}{K_m + \left[A\right]},$$

где:  $K_{m} = \frac{k_{2} + k_{3}}{k_{1}}$  - константа Михаэлиса;

 $oldsymbol{W}_{ ext{max}}$  - максимальная (предельная) скорость ферментативного процесса.

Графическая интерпретация уравнения Михаэлиса-Ментена представлена на рис.

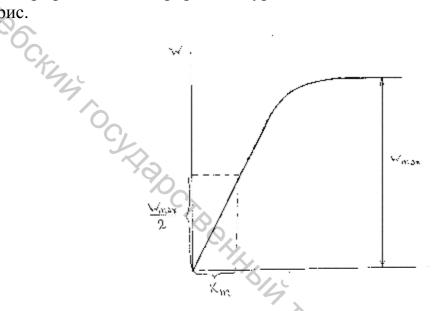


Рис.6.2. График зависимости скорости W ферментативной реакции от начальной концентрации субстрата.

#### 6.4. Гетерогенный катализ и его стадии

Гетерогенный катализ получил в настоящее время широкое применение как в промышленности, так и в лабораторной практике. Большая часть продукции химической промышленности и смежных с ней отраслей вырабатывается с помощью гетерогенного катализа.

Во всех процессах гетерогенного катализа реакция протекает на самой поверхности катализатора. Следовательно, величина, химический состав и свойства поверхности, в том числе структура и состояние поверхностных слоев, должны иметь существенное значение для активности катализатора.

Наиболее обычными основными стадиями гетерогенного катализа являются: диффузия, обеспечивающая подвод исходных веществ к поверхности катализатора; адсорбция их на поверхности катализатора; взаимодействие адсорбированных веществ с образованием продуктов реакции; десорбция и отвод продуктов реакции от поверхности катализатора в глубину реакционного пространства с помощью диффузии. В зависимости от определяющей стадии реакция может протекать в диффузионной, кинетической или переходной областях. С изменением внешних условий роль определяющей стадии может перейти к другому процессу.

#### 6.5. Роль адсорбции в гетерогенном катализе

<u>Адсорбцией</u> называется процесс самопроизвольного концентрирования вещества из объема фазы на поверхности раздела фаз, а десорбцией —процесс, обратный адсорбции.

Различают физическую и химическую адсорбции. При физической адсорбции молекулы поглощаемого вещества (адсорбата) удерживаются поверхностью поглотителя (адсорбента) слабыми межмолекулярными силами. При постоянной температуре устанавливается равновесие:

#### садсорбция $\hat{U}$ десорбция.

При понижении температуры равновесие смещается влево, т.к. физическая адсорбция — экзотермический процесс. Физическая адсорбция увеличивается с ростом давления или концентрации адсорбата. При хемосорбции молекулы адсорбата образуют поверхностное химическое соединение, при этом преодолевается обычно значительный энергетический барьер, и поэтому хемосорбция называется активированной адсорбцией. Скорость хемосорбции, в отличие от физической адсорбции, зависит от температуры, и количество адсорбированного вещества больше, чем при физической адсорбции, однако с повышением температуры она уменьшается как при физической, так и при химической адсорбции; с увеличением температуры скорость химической адсорбции может возрастать. При переходе от физической к химической адсорбции при повышении температуры количество адсорбированного вещества возрастает.

# 6.6. Роль структуры поверхности катализатора в гетерогенном катализе

Различная интенсивность адсорбции на поверхности катализатора объясняется неоднородностью поверхности. Каталитическая активность поверхности связана с адсорбцией реагирующих веществ на наиболее активных участках поверхности, так называемых активных центрах. Катализатор не будет активным, если структура и состояние поверхности таковы, что на ней нет активных центров. Из-за этого для активности катализатора имеет значение не только его химический состав, но и способ приготовления, от которого зависят состав, структура и состояние поверхности катализатора.

Типичными обладателями активных свойств являются структуры, термодинамически неустойчивые и обладающие избыточным термодинамическим потенциалом. Для активности катализатора могут быть благоприятными условия, приводящие к нарушению правильной структуры (расположения частиц в поверхностном слое).

#### 6.7. Изменение энергии при гетерогенном катализе

График зависимости энергии от хода гетерогенной химической реакции приведен на рис.

Как видно из этого рисунка, энергия исходных веществ Е<sub>1</sub> после их адсорбции становится равной энергии Е2. Затем происходит химическое превращение, преодолевается энергетический барьер Еист и образуются продукты с энергией Е<sub>3</sub>, тоже находящиеся в адсорбированном состоянии. После десорбции продуктов – их энергия Е<sub>4</sub>. Из рис. 6.3 видно, что энергия активации наиболее затрудненной (лимитирующей) стадии Е<sub>ист</sub> меньше энергии активации некаталитической реакции Е, что приводит к увеличению скорости химической реакции. Е<sub>ист</sub> соответствует в нашем примере химической реакции между адсорбированными молекулами при энергии Е2 и может быть названа истинной энергией активации каталитической реакции. Экспериментально обычно определяется кажущаяся энергия активации гетерогеннокаталитической реакции Екаж.

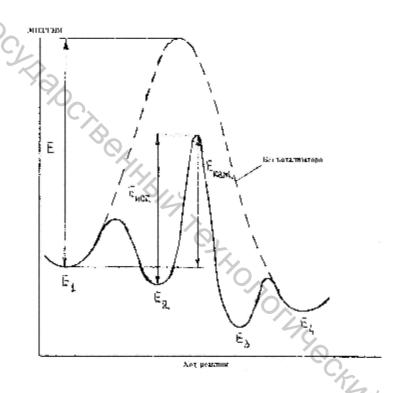


Рис.6.3. Зависимость энергии системы от хода реакции при гетерогенном катализе.

### 6.8. Основы мультиплетной теории катализа

Первым основным положением мультиплетной теории катализа, разработанной А.А. Баландиным в 1929 г., является <u>принцип структурного</u> (<u>геометрического</u>) соответствия между расположением атомов на активных участках поверхности катализатора и строением молекул, претерпевающих каталитические превращения.

Согласно теории, активными центрами на поверхности катализатора являются мультиплеты — небольшие участки поверхности, состоящие из нескольких атомов или ионов (адсорбционных центров) кристаллической решетки катализатора, имеющие правильную конфигурацию. Адсорбированная

молекула «садится» на такой мультиплет (дуплет из двух адсорбционных центров, триплет — из трех, квадруплет — из четырех) так, что разные ее группы связываются с разными атомами мультиплета. При этом связи между атомами адсорбированных молекул склонны разрываться, если атомы группы адсорбированы на разных атомах мультиплета, и склонны упрочняться, если они на одном и том же атоме.

Например, дегидрирование этанола происходит на дуплете (Cu, Ni), причем к одному его атому (K) притягиваются атомы водорода групп  $CH_2$  и – OH, а атомы O и C группы  $CH_2$  – к другому ( $K_1$ ):

Если расстояние между атомами (адсорбционными центрами дуплета) катализатора  $Al_2O_3$  будут другим, то возможен следующий процесс:

Установлено, что в реакциях дегидрирования, например циклопарафинов, пригодны в качестве катализаторов металлы, на поверхности которых атомы расположены в виде сетки из равносторонних треугольников и расстояния между атомами от 2,47 Å (Ni) до 2,80  $\rho$  (Pt). Этим объясняется специфичность катализаторов.

Действие промоторов, т.е. веществ, не являющихся катализаторами, обусловлено по мультиплетной теории тем, что их атомы (адсорбционные центры) достраивают мультиплет или изменяют его строение.

Действие каталитических ядов объясняется их прочной адсорбцией на мультиплетах и нарушением, таким образом, принципа структурного соответствия и их блокированием.

Другим основным положением мультиплетной теории <u>является принцип</u> энергетического соответствия, согласно которому энергия связи атомов вещества с атомами мультиплета должна соответствовать наименьшей энергии активации. Увеличение сродства исходных веществ к катализатору облегчает образование мультиплетного комплекса, но затрудняет его разрушение. Наибольшая активность катализатора достигается при определенной энергии этого комплекса, когда скорости его образования и распада близки.

#### 6.9. Основы теории активных ансамблей

Другой теорией, объясняющей особенности гетерогенного катализа, является теория активных ансамблей (Н.И. Кобозев, 1939 г.).

Согласно этой теории, каталитически активным центром является совокупность атомов (ансамбль) катализатора, находящихся на отдельном участке поверхности твердого тела (рис.).

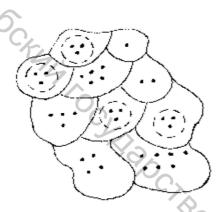


Рис. 6.4. Участок поверхности катализатора по теории активных ансамблей (обведены штриховой линией).

Атомы ансамбля не входят в кристаллическую решетку и могут свободно перемещаться в пределах данного блока. Разделение поверхности на отдельные блоки происходит вследствие образования микротрещин, наличия примесей, неоднородности поверхности катализатора. Атомы катализатора, не входящие в ансамбль, играют роль подложки.

Каталитическая активность с увеличением атомов катализатора, находящихся на поверхности, обычно возрастает до некоторого предела, а затем уменьшается.

Это объясняется изменением числа ансамблей, состоящих для каждой реакции из определенного количества атомов.

Число частиц, образующих данный ансамбль, обычно невелико. Для реакций окисления активен одноатомный ансамбль, реакций гидрирования – двухатомный и т.п.

Недостатком теории ансамблей является то, что она не учитывает химическую природу катализатора и реагирующих веществ. Предполагается, что некоторые сочетания атомов катализаторов обладают особенно высокой активностью.

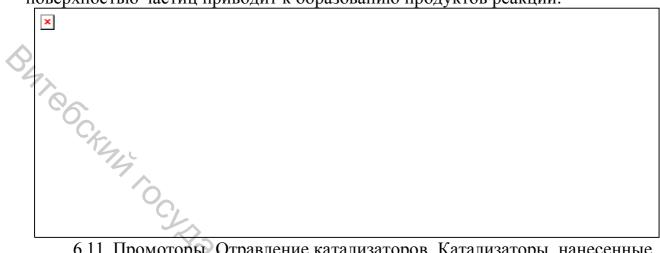
#### 6.10. Понятие об электронной теории катализа

Имеются данные, указывающие на роль свободных или слабосвязанных электронов катализатора в каталитических реакциях. Так, одна из стадий разложения пероксида водорода:

$$H_2O_2 + e = HO \cdot + HO^T$$

по сути является процессом восстановления, т.е. приема электронов. Электрон, необходимый для протекания реакции, поставляется катализатором, и тем легче, чем меньше работа выхода электрона для данного катализатора.

В зоне проводимости полупроводникового кристалла имеются электроны, обеспечивающие свободные валентности на его поверхности. Эти электроны участвуют в образовании связей адсорбированных частиц с поверхности кристалла. Взаимодействие адсорбированных и слабосвязанных с поверхностью частиц приводит к образованию продуктов реакции.



6.11. Промоторы. Отравление катализаторов. Катализаторы, нанесенные на поверхность материала

Введение в катализатор добавок, которые сами не обладают каталитическим действием, может сильно повысить активность катализатора. Такие добавки называются <u>промоторами</u>.

Другие вещества, называемые каталитическими ядами, снижают активность катализатора, «отравляют» его. Смесь нескольких катализаторов может действовать сильнее, чем эти же катализаторы по отдельности.

Действие промотора объясняется, главным образом, влиянием его на структуру поверхности катализатора.

Отравляющее действие каталитических ядов во многих случаях связано с тем, что они хорошо (лучше субстрата) адсорбируются на наиболее активных участках поверхности, выводя их из участия в реакции.

Самопроизвольную потерю активности катализатора с течением времени – старение – можно объяснить переходом тем или иным способом его в более устойчивое состояние с меньшим запасом энергии.

На практике часто применяют адсорбционные (нанесенные) катализаторы, приготовленные нанесением катализатора на специальный носитель из неактивного материала (асбест, уголь, силикагель и др.). Нанесенные катализаторы позволяют экономить дорогостоящие катализаторы и, кроме высокой активности за счет очень развитой поверхности, обладают повышенной устойчивостью к нагреванию, действию ядов и другим внешним воздействиям.

### Вопросы для самоконтроля.

- Будут ли изменяться (если да, то как?) под действием катализатора: а) скорость реакции, о) константа повесия обратимой химической реакции, г) время достижения мой состояния химического равновесия, д) энергия активации, е) вы
  - ской реакции иметь отрицательное значение?
  - 1 Приведите и проанализируйте график изменения концентрации продукта со временем для автокаталитической реакции. Как изменяется скорость таких реакций со временем?
  - 4. Способны ли катализаторы изменить энтропию активации химической реакции и если – да, то в чем причина этого?
  - Какая быть лимитирующей стадия может гетерогеннокаталитическом синтезе аммиака из простых веществ?
  - Чем катализатор отличается от ингибитора, а ингибитор от каталитического яда? Чем промотор отличается от катализатора?
  - 7. Может ли носитель (треггер) играть роль промотора?
  - Чем мультиплет отличается от ансамбля?
  - Может ли происходить перемещение частиц ансамбля катализатора впутри области миграции: между областями миграции (см. рис. 6.4)? Dr. J. HABOOCHTON
  - 10. Реакция гидролиза диазоуксусного эфира

#### $N_2CHCOOC_2H_5 + H_2O \Leftrightarrow N_2 + HOCH_2COOC_2H_5$

катализируется ионами водорода. Константа скорости этой реакции изменяет с концентрацией ионов водорода следующим образом:

$[H^{+}] \cdot 10^{3}$ , моль/л	0,46	0,87	1,58	3,23
k·10 <sup>2</sup> , л/моль⋅с	1,68	3,20	5.78	12,18.

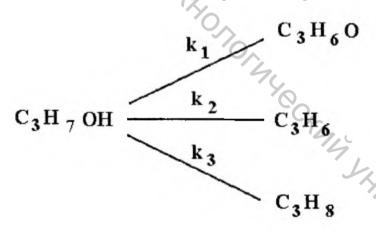
Найти константу скорости некаталитической реакции и константу скорости катализа k<sub>II+</sub>.

11. Для гидролиза N-глутарил-L-фенилаланин-п-нитроанилида (S) в при сутствии фермента α-химотрипсина получены следующие данные:

[S]·10 <sup>4</sup> , моль/л	2,5	5,0	10,0	15,0
$\mathrm{W}_0$ · $10^6$ , моль/л·мин	2,2	3,8	5,9	7,1.

Предполагая, что кинетика реакции описывается уравнением Михаэлис Ментен, построить график зависимости в координатах  $I/W_0 - I/[S]$  и определи  $W_{max}$ ,  $K_m$  и  $k_2$ .

12. Реакция разложения изо-пропилового спирта в присутствии триокси ванадия в качестве катализатора при 588 К протекает по схеме:



Концентрации веществ, измеренные через 4,3 с после начала опыта, следующие:  $C_{C_3H_3OH} = 27.4$ ,  $C_{C_3H_3O} = 7.5$ ,  $C_{C_3H_3} = 8.1$ ,  $C_{C_3H_3} = 1.7$  ммоль/л. Определит константу скорости каждой реакции, если в начальный момент времени в ситеме присутствовал только изо-пропиловый спирт.

13. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переход температуры от − 1,1 до + 2,2 °C. Рассчитайте энергию активации и тем пературный коэффициент этой каталитической реакции. Как полученны данные связать с проблемой хранения рыбы?

#### ЛЕКЦИЯ 7

#### РАСТВОРЫ

#### 7.1. Общая характеристика растворов

Раствором называется многокомпонентная гомогенная часть системы, состав которой в известных пределах может непрерывно и произвольно варьироваться. В этом определении подчеркнуты 2 основных признака истинного раствора: его гомогенность и переменность состава. Гомогенность раствора обеспечивается равномерным распределением частиц одного вещества среди частиц другого. Переменность состава надо понимать в том смысле, что растворы, в отличие от химических соединений, не подчиняются закону постоянства состава. Поэтому относительные количества веществ в растворе могут быть любыми и ограничены только их взаимной растворимостью. Растворы отличаются от химических соединений характером и величинами энергии связи между частицами (слабое межмолекулярное взаимодействие).

Важнейшей характеристикой раствора является его концентрация (способы выражения концентрации вы проходили в курсе общей химии). Наиболее часто в теории растворов используются молярность M, моляльность m и молярная доля N.

В зависимости от агрегатного состава могут быть следующие типы растворов: 1)  $\Gamma$ - $\Gamma$  (воздух), 2)  $\Gamma$ -Ж ( $O_2$  в  $H_2O$ ), 3)  $\Gamma$ -Т ( $H_2$  в Pd), 4) Ж-Ж (спирт –  $H_2O$ ), 5) Т-Ж (NaC1 в  $H_2O$ ), 6) Т-Т (сплавы). Наиболее часто приходится иметь дело с растворами (2), (4), (5).

### 7.2. Давление пара над растворами. Закон Рауля. Идеальные растворы

Рассмотрим двухкомпонентную (бинарную) систему. В общем случае при постоянной температуре общее давление пара над раствором складывается из парциальных давлений компонентов A и B:

$$P = P_A + P_B$$
 (закон Дальтона).

силы котором Идеальным раствором называется раствор, взаимодействия между молекулами разных равны силам видов межмолекулярного взаимодействия между молекулами одного вида. Идеальные растворы могут образовываться из веществ, молекулы которых сходны по полярности, строению, химическому составу (бензол-толуол). Смешение таких веществ происходит без теплового эффекта ( $\Delta H = 0$ ) и без изменения объема  $(\Delta V = 0)$ . Поведение идеального раствора, подобно поведению идеального газа, зависит только от концентрации компонентов и температуры.

Парциальное давление пара любого компонента идеального раствора подчиняется закону Рауля: при постоянной температуре равновесное парциальное давление пара  $P_i$  каждого компонента равно давлению пара  $P_i^0$  этого компонента в чистом виде при данной температуре, умноженному на его мольную долю  $N_i$  в растворе:

$$\boldsymbol{P}_{i} = \boldsymbol{P}_{i}^{o} \cdot \boldsymbol{N}_{i}^{\mathcal{H}}. \tag{7.1}$$

Общее давление насыщенного пара над бинарным раствором:

$$P = P_A + P_B = P_B^o \times N_B^{\mathcal{H}} + P_A^o \times N_A^{\mathcal{H}} =$$

$$P_B^o \times (1 - N_A^{\mathcal{H}}) + P_A^o \times N_A^{\mathcal{H}} = P_B^o + N_A^{\mathcal{H}} \times (P_A^o - P_B^o).$$
(7.2)



Рис. 7.1. Изменение давления пара от состава бинарного идеального раствора.

Если растворенное вещество – нелетучее вещество « $P_A^0 >> P_B^0$ », то  $P_B^o$  » 0и  $P = P_A = P_A^o \times N_A^{\mathcal{K}} = P_A^o \times (1 - N_B^{\mathcal{K}}),$ 

$$\frac{P_A^o - P_A}{P_A^o} = N_B^{\mathcal{H}}. \tag{7.2a}$$

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя (А) идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества В (T = const).

#### 7.3. Активность, коэффициент активности

При изучении термодинамики свойств растворов вводится понятие активность. Активностью называется отношение парциального давления і-го компонента раствора к давлению над чистым этим компонентом при той же температуре:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^o}. (7.3)$$

В идеальных растворах  $a_i = N_i$ , т.к.  $P_i = P_i^o \cdot N_i$ ; а активность чистого вещества всегда равна единице, т.к.  $P_i = P_i^o$ .

Введение активности позволяет уравнение, справедливое для идеального раствора, превратить в уравнение, действительное для реального раствора, причем для этого достаточно вместо концентрации подставить в уравнение активность.

Активность — величина безразмерная и представляет собой вспомогательную величину, которая характеризует степень межмолекулярного взаимодействия молекул одного компонента или разных компонентов раствора. При образовании компонентом в растворе каких-либо ассоциатов или соединений его активность отличается от 1 и может быть как меньше, так и больше 1. Активность дает возможность судить о степени отклонений свойств данного компонента в реальном растворе от свойств в идеальном растворе при той же концентрации компонента. Активность зависит:

- 1) от вида и концентрации каждого из компонентов раствора;
- 2) температуры;
- 3) давления; но не зависит от способа выражения концентрации.

Для идеального раствора  $m_i = m_i^o + RT \ln N_i$ , а для реального  $N_i$  заменяем на  $a_i$ .

Молярная доля и активность связаны выражением:

$$\frac{a_i}{N_i} = g_i, \tag{7.4}$$

где:  $\gamma_i$  - коэффициент активности компонента і. Для идеального раствора  $\gamma_i=1$ . Для реального –  $\gamma_i>$ , < 1.

#### 7.4. Растворы газов в жидкостях

По своей природе растворы газов в жидкостях ничем не отличаются от других жидких растворов.

Количественной мерой растворимости является концентрация насыщенного раствора, т.е. концентрация при равновесии между растворяемым веществом и раствором при данной температуре и давлении.

Газы ограниченно растворяются в жидкости, их растворимость зависит от природы газа и жидкости, температуры и давления.

Зависимость растворимости газов от давления выражается законом Генри: при постоянной температуре концентрация газа в жидкости  $N_2$ пропорциональна давлению этого газа над раствором Р2:

$$N_2 = \frac{1}{K_2} \times P_2$$
 или  $P_2 = N_2 \times K_2$ , (7.5)

где:  $K_2 - коэффициент Генри,$ 

или через летучесть  $N_2=\frac{1}{K_2}\times f_2$ . Величина  $\frac{1}{K_2}$  зависит от природы газа и жидкости, температуры, способа

выражения концентрации. Закон Генри справедлив для сильно разбавленных растворов газов, близких к идеальным, и при невысоких давлениях.

Влияние концентрации электролитов на растворимость газов выражается законом И.М. Сеченова: растворимость газа в растворе электролита, т.е. раствора, проводящего электрический ток, меньше, чем в чистом растворителе:

$$\ln \frac{N^o}{N} = k \times c , \qquad (7.6)$$

где:  $N^{O}$  и N — растворимость газа в растворителе и растворе электролита,

c — концентрация раствора электролита,

k – константа, зависящая от природы газа, электролита и T.

#### жидкость-жидкость. Ограниченная 7.5. Растворы взаимная растворимость. Работы Алексеева

В зависимости от своей природы жидкости в разных соотношениях смешиваются друг с другом – от практической нерастворимости в любых условиях до неограниченной взаимной растворимости.

Рассмотрим случай ограниченной взаимной растворимости на примере двойной системы анилин-вода. Если при постоянной температуре (не выше критической T<sub>к</sub>=168 °C) путем энергичного встряхивания перемешать произвольные количества анилина и воды, то с течением времени система расслоится на два раствора: верхний – насыщенный раствор анилина в воде, и нижний – раствор воды в анилине. Оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, не изменяющийся при добавлении новых порций компонентов.

При изменении температуры ограниченная растворимость переходит в неограниченную, это может происходить как при повышении, так и при понижении температуры. Температура, выше или ниже которой растворимость становится неограниченной, называется верхней или нижней критической *температурой растворения*. Если  $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$ , то растворимость увеличивается с понижением температуры и у системы – нижняя критическая темература растворения (КТР), и наоборот.

Система анилин–вода обладает верхней КТР (+ 168 °C), поэтому при повышении температуры растет в водном слое концентрация анилина, а в анилиновом — концентрация воды. При 168 °C составы обоих растворов сравниваются (51,4 % воды и 48,6 % анилина), граница раздела фаз исчезает и выше КТР анилин и вода смешиваются в любых соотношениях.

Зависимость составов сопряженных растворов от температуры называется диаграммой растворимости (рис. 7.2).

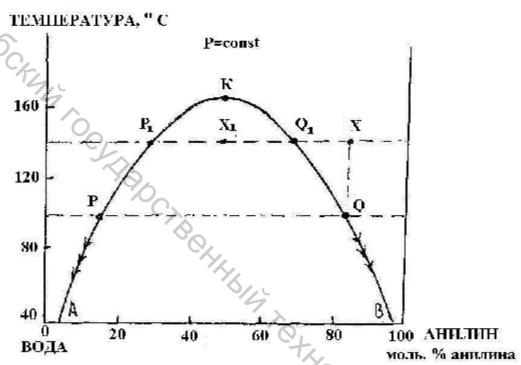


Рис. 7.2. Диаграмма растворимости бинарной системы анилин — вода с верхней критической температурой.

На этом рисунке АК – кривая растворимости воды в анилине, ВК – кривая растворимости анилина в воде; сходятся в точке К (КТР). Кривая АКВ называется кривой расслоения. Выше этой кривой имеем гомогенную систему. Если фигуративная точка лежит под кривой АКВ, то система состоит из 2-х определяется слоев (фa3), состав которых точками пересечения соответствующей изотермы с кривой. Например, при 140 °C смесь общего состава х<sub>1</sub> однородна, но начинает распадаться на 2 слоя (фазы) при охлаждении до 100°; составы первоначально образовывавшихся насыщенных растворов отвечают точкам Р и Q. При дальнейшем охлаждении составы растворов изменяются по кривым растворимости (вдоль стрелок). Если при  $140^{\circ}$  взять смесь общего состава  $x_1$ , то она расслоится на насыщенные растворы с составами, соответствующими точкам P<sub>1</sub> и Q<sub>1</sub>. Если при 140 °C к однофазному раствору воды в анилине х<sub>2</sub> добавлять воду, то точка, отображающая состав смеси, будет двигаться по линии  $x_2Q_1$ . В точке  $Q_1$  раствор станет насыщенным по отношению к воде, и добавление капли воды вызовет образование второй фазы – раствора анилина в воде состава Р<sub>1</sub>. При дальнейшем добавлении воды меняются лишь относительные количества растворов воды в анилине и анилина в воде.

Если составы жидких фаз, находящихся в равновесии, выражены в массовых процентах (долях), то справедливо *правило*  $B.\Phi$ . Алексеева: среднее арифметическое из состава равновесных жидких фаз является линейной функцией температуры, и точка пересечения этой прямой с кривой расслоения отвечает критической температуре расслоения.

Давление пара над растворами жидкость—жидкость. Отклонения от закона Рауля.

В реальных системах наблюдаются отклонения от закона Рауля, вызываемые взаимодействием молекул. Если силы взаимодействия между однотипными молекулами больше, чем разнотипными ( $F_{B-B} > F_{A-B} < F_{A-A}$ ), то в растворе происходит распад ассоциированных молекул одного или обоих компонентов ( $\Delta H > 0$ ,  $\Delta V > 0$ ), число молекул в растворе становится больше числа молекул в чистых компонентах, и парциальные давления ( и общее давление пара) оказываются больше, чем рассчитанные по закону Рауля (рис. 7.3). Подобные отклонения получили название положительных отклонений от закона Рауля.

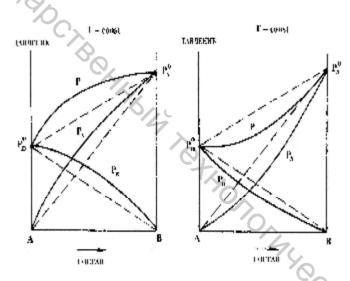


Рис. 7.3. Диаграммы давления пара бинарных систем с а) положительным и б) отрицательным отклонением от закона Рауля.

Если  $F_{B-B} < F_{A-B} > F_{A-A}$ , то разные молекулы взаимодействуют сильно (сольватация, комплексообразование, взаимодействие диполей и т.п.),  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta V < 0$ . Число частиц в растворе, по сравнению с чистыми компонентами, уменьшается, что приводит к уменьшению парциальных давлений пара компонентов (отрицательные отклонения от закона Рауля).

Если компоненты очень сильно отличаются по природе, но имеют близкие давления насыщенного пара, то на кривой общего давления пара появляются точка максимума (при положительных отклонениях) и точка минимума (при отрицательных отклонениях), т.е. экстремумы.

#### 7.6. Законы Д.П. Коновалова. Состав паровой фазы над растворами

При изучении состава пара, равновесного с жидким раствором, были установлены 2 вывода, которые получили название законов Коновалова.

1-ый закон. Относительное содержание данного компонента в паре отличается от относительного содержания этого компонента в равновесном с ним жидком растворе. В паре содержится больше того компонента, добавление которого повышает общее давлении пара (или понижает  $t_{KUII}$ ).

Для идеальных растворов, пар которых можно считать идеальным газом, вывод о различии в составе жидкости и пара вытекает из следующих соображений.

Поделим уравнения  $P_1 = P_1^o \cdot N_1^{\mathscr{H}}$  и  $P_2 = P_2^o \times (1 - N_1^{\mathscr{H}})$  друг на друга. Получаем:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{P_1^o}{P_2^o} \times \frac{N_1^{\mathcal{K}}}{(1 - N_1^{\mathcal{K}})}.$$

С другой стороны,  $P_1V = N_1^{\Pi} \times RT$ ;  $P_2V = N_2^{\Pi} \times RT = (1 - N_1^{\Pi}) \times RT$ ,

где  $N_1^{I\!\!I}$  и  $N_2^{I\!\!I}$  - молярные доли компонентов 1 и 2 в паре;

T.e. 
$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{N_1^{"}}{(1 - N_1^{"})}$$
,

$$\frac{N_1^{H}}{(1-N_1^{H})} = \frac{N_1^{\mathcal{K}}}{(1-N_1^{\mathcal{K}})} \times \frac{P_1^{O}}{P_2^{O}}.$$

Полученные выражения показывают, что составы жидкости и пара одинаковы, если  $P_1^o = P_2^o$ ,

т.е. 
$$\frac{P_1^o}{P_2^o} = 1$$
 и  $\frac{N^H}{1 - N^H} = \frac{N^{\mathcal{H}}}{1 - N^{\mathcal{H}}}$  (практически встречается крайне редко). Если  $P_1^o > P_2^o$  (более летучим является компонент 1), то  $\frac{N_1^H}{N^H} > \frac{N_1^{\mathcal{H}}}{N^{\mathcal{H}}}$ , т.е.  $N_1^H > N_1^{\mathcal{H}}$ .

To 
$$\frac{N_1^{II}}{N_2^{II}} > \frac{N_1^{\mathcal{K}}}{N_2^{\mathcal{K}}}$$
, T.e.  $N_1^{II} > N_1^{\mathcal{K}}$ .

2-ой закон. Экстремумы на кривых общего давления пара (или t<sub>КИП.</sub>) отвечают такому равновесию раствора и его насыщенного пара, при котором составы обеих фаз одинаковы.

#### 7.7. Диаграмма состав-давление пара

Совокупность равновесных состояний в двойной жидкой системе изображается изотермической диаграммой, на которую наносятся кривые зависимости общего давления пара как от состава жидкости, так и от состава пара.

На рис. изображена диаграмма давление пара – состав для идеальной системы.

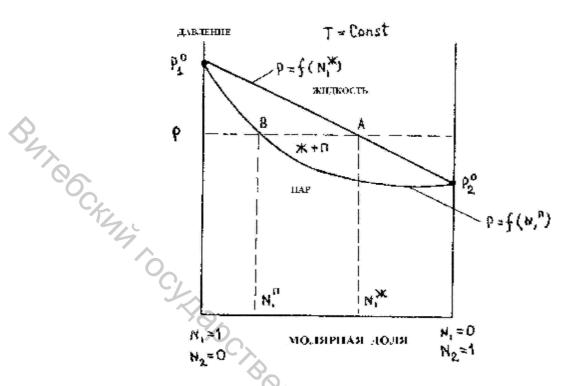


Рис. 7.4. Диаграмма давления пара-состав идеальной системы.

При значении давления P точка A дает состав жидкости ( $N_1^{\mathcal{K}}$ ), точка B – состав равновесного ей пара ( $N_1^{\mathcal{H}}$ ). В соответствии с 1-ым законом Коновалова пар обогащен компонентом 1, который более летуч, т.е.  $N_1^{\mathcal{H}} > N_1^{\mathcal{K}}$ .

На рис. приведена диаграмма давление пара-состав для неидеального раствора.

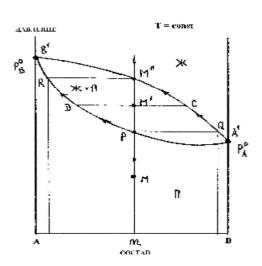


Рис. 7.5. Диаграмма давление парасостав неидеального раствора.

Кривая B'CA' – кривая жидкости; B'ДA' – кривая пара. Область ниже кривой пара соответствует однофазному ненасыщенному (сухому) пару; область выше кривой жидкости B'CA'отвечает однофазному жидкая состоянию фаза. Область между этими кривыми – двухфазная область: равновесии находятся жидкость и пар. Прямые, соединяющие фазы, находя-щиеся равновесии - ноды, проходят фигуративную через точку параллельно оси состава.

Возьмем пар, фигуративная точка которого М. При повышении давления до точки Р в ней начнется конденсация пара, причем появлению первых капель

жидкости будет отвечать точка Q. Если увеличить давление до M', то система будет состоять из жидкости (точка C) и пара (точка Д). Относительные их количества можно определить по правилу рычага:

$$\frac{m_{\mathcal{K}}}{m_{II}} = \frac{\mathcal{I}M'}{M'C}.$$

Когда давление возрастет до M'', сконденсируются остатки пара, последний пузырек которого будет иметь состав R. При дальнейшем повышении P система переходит в поле жидкости. (Стрелки на кривых показывают, в каких пределах изменяются состав пара и жидкости в процессе).

### 7.8. Диаграмма состав-температура кипения

Изобарные диаграммы температура кипения—состав (рис. 7.6) внешне похожи на "обратные" диаграммы давление пара—состав, т.к. жидкость закипает при более высокой температуре, чем меньше давление ее пара.

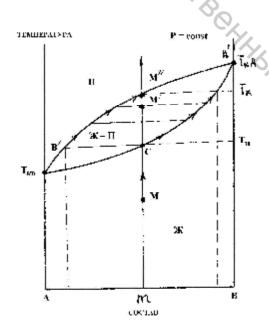


Рис. 7.6. Диаграмма температура кипения—состав раствора.

B отличие ОТ диаграмм диаграммах состав-давление на состав-температура, кривая жидкости расположена ниже кривой пара. В остальном диаграммы N, р и N, T сходны, т.к. они отражают равновесие между одними и теми же фазами для одних и тех же значений РиТ. Так, испарение M раствора точке начинается В при

начинается в точке С при температуре Тн. По мере испарения сопряженные (находящиеся в равновесии) составы жидкости и пара меняются вдоль кривых жидкости и пара, одновременно количество жидкости уменьшается, а пара — растет (плечи рычагов жидкости — сплошные, пара — пунктирные). При температуре Тк испарение заканчивается, жидкость исчезает.

#### 7.9. Перегонка, ректификация

Для разделения летучих жидких смесей на чистые вещества используют однократную или многократную (фракционную, ректификация) перегонку.

Если состав взятой смеси m (рис.), то кипение начинается при температуре C и состав первого пузырька пара — C'. При испарении пар обогащается компонентом B (более летучим), а жидкость — компонентом A. Оставшаяся жидкость обогащается менее летучим компонентом A, и она имеет более высокую температуру кипения, которая в процессе испарения жидкости повышается. Если пар не отделять от жидкости, то при какой-то температуре T состав жидкости Д изображается точкой d, а состав находящегося в равновесии с ним пара  $\Pi$  — точкой d.

Если же пар непрерывно отделять от жидкости (конденсировать в холодильнике и собирать в приемнике), то состав такой сконденсированной жидкости будет характеризоваться точкой d' (фракция, обогащенная B). Состав оставшейся жидкости Д будет изображаться точкой d, т.е. эта жидкость будет содержать компонента A больше, чем в исходном растворе состава m. Продолжая перегонку c непрерывным отбором пара, можно получить почти чистое A в остатке, в отгоне получится некоторое количество конденсата, состав которого близок k c'. Если взять эту фракцию состава c', то при ее испарении — конденсации можно получить практически чистое вещество B.

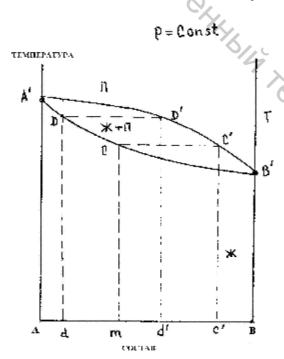


Рис. 7.7. Диаграмма, иллюстрирующая разгонку бинарной смеси жидкостей.

Перегонку c одной фракцией конденсата и одним остатком применяют, когда не требуется полного разделения смеси. Она возможна при большом различии между составами жидкости и пара (компоненты сильно отличаются температуре ПО кипения).

Более эффективна фракционная перегонка. Перегонку ведут не ДО получения остатка, сильно обогащенного прекращают, когда температура достигнет Т'. Пар конденсируют и получают остаток 1 и конденсат (фракцию 1). Эти фракции снова перегоняют, получают новый остаток и конденсат (фракцию 2) и т.д.

Эти многочисленные операции можно соединить в один процесс испарения – конденсации, протекающий непрерывно. Такая непрерывная

автоматическая дробная перегонка называется ректификацией, а аппарат, в котором она производится – ректификационной колонной.

#### 7.10. Азеотропные смеси

Жидкие смеси, состав которых соответствует экстремумам на диаграммах давление—состав и температура—состав, называются азеотропными смесями. У азеотропной смеси равновесные пар и жидкости имеют одинаковый состав. Разделение азеотропной смеси на отдельные компоненты невозможно. Такие смеси называются азеотропными смесями, т.е. нераздельно кипящими при постоянной температуре.

К системам такого типа относится система вода—этанол. Она обладает минимумом температур кипения (78,13 °C) при 95,37 мас. % спирта. Т.о., у растворов, содержащих меньшее количество спирта, он в чистом виде выделен быть не может, и такой раствор может быть разделен на азеотроп и воду.

Если взять жидкий азеотроп и нагреть (точка M), в точке m начнет образовываться пар (рис.). В соответствии со 2-ым законом Коновалова пар и жидкость в этой точке имеют одинаковый состав. По этой причине двухфазная система ведет себя как однокомпонентная и является инвариантной  $C = K + 1 - \Phi = I + I - 2 = 0$ .

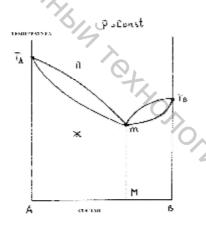


Рис. 7.8. Диаграмма температура кипения – состав азеотропной смеси. Примером азеотропной системы с минимумом на кривой кипения может быть раствор 20,24 масс.% HC1 в воде.

# 7.11. Давление пара над системой из взаимно нерастворимых жидкостей. Принцип перегонки с водяным паром

Если жидкости взаимно не растворимы, то давление пара каждой из них останется равным давлению ее пара в чистом состоянии, независимо от присутствия другой жидкости. Общее давление пара смеси 2-х нерастворимых жидкостей равно сумме давлений пара чистых компонентов; температура кипения всех смесей в такой системе постоянна, причем она ниже, чем температура кипения обоих компонентов, т.к. давление пара выше. Это

понижение  $T_{\text{КИП.}}$  лежит в основе перегонки с паром, которая часто используется для дистилляции органических веществ с высокой температурой кипения и разлагающихся при нагревании.

Если используют водяной пар, вводя его прямо в перегоняемое вещество, к которому добавлена вода, то дистилляция происходит при  $T < 100\,\,^{\circ}\text{C}$ . В приемнике конденсат расслаивается на воду и практически чистую жидкость (если она не образует с водой азеотроп). Органический слой отделяется и высушивается. Массы воды и органического вещества в приемнике пропорциональны давлениям насыщенного пара и молекулярным массам компонентов.

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{P_2^o}{P_1^o} \times \frac{M_2}{M_1}$$
 - расходный коэффициент пара.

#### 7.12. Равновесие кристалл-жидкость. Физико-химический анализ

Изучение взаимодействия веществ в многокомпонентных системах без выделения образующихся продуктов проводится методом физико-химического анализа. Сущность его — в изучении зависимости физических свойств равновесной химической системы от концентрации компонентов, определяющих состояние равновесия. При исследовании гомогенных систем используются тепловые, механические, оптические, электрические, магнитные и другие свойства; при изучении гетерогенным систем — давление пара, температура плавления (кристаллизации), температура кипения.

На основании изучения физических свойств равновесной системы строят диаграммы в координатах состав-свойство. По геометрическим особенностям диаграмм можно судить не только о химической природе образовавшихся веществ, но и о числе, границах устойчивости, условиях совместного существования разных фаз в системе.

- Н.С. Курнаков сформулировал два принципа, устанавливающих связь вида диаграммы с химическим состоянием системы:
- 1. Принцип непрерывности: при непрерывном изменении давления, температуры и концентрации свойства отдельных фаз системы тоже меняются непрерывно лишь до тех пор, пока не изменится число или характер ее фаз.
- 2. Принцип соответствия: каждой совокупности фаз, находящихся в равновесии в данной системе, отвечает на диаграмме определенный геометрический образ.

Диаграммы состав-свойство широко применяются при изучении сплавов, водных растворов солей, силикатных материалов и др.

#### 7.13. Термический анализ, кривые охлаждения

Диаграммы состояния двойных систем с твердыми и жидкими фазами получают при постоянном давлении (атмосферном) методом термического анализа, поэтому их называют диаграммами плавности. Суть анализа в том, что охлаждают расплавленную смесь 2-х веществ, измеряя через равные

промежутки времени температуру. Далее в координатах температура—время строят кривую их охлаждения. Процессы, сопровождающиеся выделением теплоты (кристаллизация, химические реакции и т.п.) отражаются на кривой охлаждения изменением угла наклона, т.к. при этом скорость охлаждения замедляется. Наличие на кривой охлаждения горизонтального участка, т.е. неизменной температуры, указывает на нонвариантное состояние. Анализ кривых охлаждения позволяет определить температуры начала и конца кристаллизации (рис.), температуру нонвариантного равновесия (температура кристаллизации чистых веществ, эвтектических расплавов). Характерные точки на кривых:  $t_{\text{пл.}}$  — температура плавления,  $t_{\text{с}}$  — температура кристаллизации эвтектики.

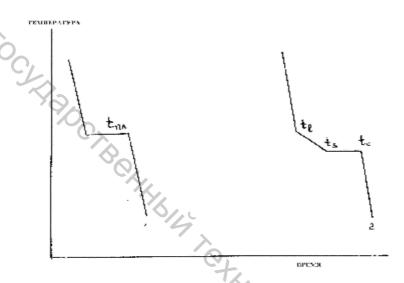


Рис. 7.9. Типы кривых охлаждения. 1 – расплавы чистого вещества (A или B), 2 – расплавы состава (1-x)A+xB

Чтобы получить диаграмму состояния, строят кривые охлаждения для нескольких смесей с разной известной концентрацией. Затем в координатную сетку состав-температура наносят все температурные остановки и точки излома на кривых охлаждения, соединяют полученные точки и получают диаграмму состояния.

#### 7.14. Диаграммы двухкомпонентных систем с простой эвтектикой

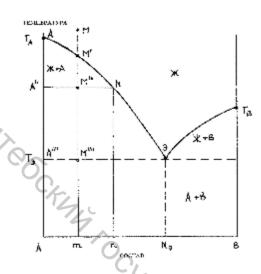


Рис. 7.10. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой.

Рассмотрим двойную систему из компонентов А и В, температуры плавления которых в чистом виде – Та  $T_B$  (рис.). В расплаве A и B растворяются друг друге В неограниченно, а в твердом состоянии растворяются. не разбавленные растворы (расплавы) В обладают компонента В кристаллизации температурами  $T_A$ , меньше, чем TO зависимость кристаллизации температуры состава представляется кривой, исходящей ИЗ точки опускающейся к середине диаграммы. Кривая температур начала кристаллизации называется линией ликвидуса.

Аналогично ведут себя разбавленные растворы (расплавы) A в B. На рис. кривой ликвидус является кривая  $T_A \ni T_B$ . Она состоит из кривой начала кристаллизации компонента A (кривая  $T_A \ni D$ ) и кривой начала кристаллизации компонента B (кривая  $T_B \ni D$ ). Точка пересечения этих кривых — эвтектическая точка B, отвечающая составу и температуре одновременной кристаллизации компонентов A и B.

Точка пересечения кривых ликвидуса называется эвтектической точкой, она определяется эвтектической температурой  $T_{\mathfrak{I}}$  и составом эвтектики  $N_{\mathfrak{I}}$ .

Линия, отвечающая температурам конца равновесной кристаллизации (полного отвердевания) растворов различного состава, называется линией conudyca. Ниже кривой солидус система находится в твердой фазе. На рис. она представлена изотермой  $T_{\Im}$ , проходящей через эвтектическую точку  $\Im$  параллельно оси состава AB.

Левая кривая  $T_A$ Э на рис. выражает равновесие между кристаллами A и растворами (расплавами) различного состава, расположенными левее эвтектики Э. Правая кривая  $T_B$ Э – между кристаллами B и растворами (расплавами) более богатых компонентом B, чем эвтектика. Эвтектическая точка Э соответствует равновесию между жидким раствором (расплавом) и двумя кристаллическими фазами (чистыми кристаллами A и B), т.е. эвтектическому равновесию. B равновесии находятся три фазы и, согласно правилу фаз Гиббса, число степеней свободы C = 2 - 3 + 1 = 0 (P = const), т.е. равновесие является нонвариантным. Жидкий раствор, соответствующий этому равновесию называют жидкой эвтектикой. Твердый продукт (сплав), образующийся при кристаллизации этого

обладающий раствора и эвтектическим составом, называют твердой эвтектикой.

В точке М имеем жидкий расплав, состав которого соответствует точке т. Быстро охладим расплав до точки М<sup>//</sup>. В пределах поля Ж+А жидкая фаза состава т неравновесна и станет равновесной, если из расплава выделится определенное количество кристаллов А. Тогда оставшаяся жидкая фаза будет иметь состав n, соответствующий точке N на кривой ликвидуса. Относительные количества жидкой и твердой фаз можно рассчитать по правилу рычага: отношение количества равновесных фаз обратно отношению отрезков, отсекаемых на ноде (конноде) ординатой общего состава системы:

$$\frac{m_{sc}}{m_{me}} = \frac{A'' \times M''}{M'' \times N}.$$

При дальнейшем охлаждении системы состав жидкой фазы меняется по кривой ликвидуса, причем количество жидкости постепенно уменьшается (A''M'' = const), а твердой фазы – увеличивается (M''N - pactet). В точке M'''система состоит из жидкой эвтектики состава Э и твердой фазы А. Далее начнется кристаллизация эвтектики, т.е. совместная кристаллизация А и В при T = const и неизменном составе жидкости.

Все это время фигуративная точка остается в М/// и лишь после полного затвердевания перейдет в двухфазное поле твердых фаз А и В.

#### 7.15. Системы с образованием устойчивых соединений, плавящихся конгруэнтно

Диаграмма состояния системы с полной нерастворимостью в твердом образованием устойчивого химического состоянии и соединения, дессоциированного ни в твердом, ни в жидком состоянии, изображена на рис. CRANT LANDS OF CATOR

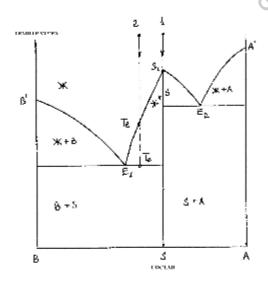


Рис. 7.11. Диаграмма состояния системы с образованием устойчивого соединения.

Равновесному моновариантному сосуществованию расплава и кристаллов химического соединения S отвечает кривая ликвидуса  $E_1S_1E_2$ . Химический состав соединения характеризует точка S, его температура плавления соответствует точке  $S_1$ . При плавлении состав расплава такой же, как кристалла плавление). соединения S (конгруэнтное Фазы И ИХ сосуществование указаны на соответствующих полях. Эвтектики Е<sub>1</sub> и Е<sub>2</sub> образованы из компонентов А или В и химического соединения S. Точка S называется сингулярной точкой, при изменении давления она может смещаться Кристаллизация расплава, вертикали. отвечающая химического соединения (точка 2), отличается от кристаллизации других расплавов. На кривой охлаждения фиксируется начало выделения кристаллов химического соединения при  $T_1$  и кристаллизация эвтектики при  $T_e$ . Кривая охлаждения расплава состава S является кривой охлаждения чистого вещества S, и на ней имеется одна температурная площадка.

Если соединение S частично диссоциировано в жидком состоянии, ликвидус идет с плавным максимумом.

## 7.16. Диаграмма системы с неограниченной растворимостью в твердом состоянии

растворимостью Неограниченной В твердом состоянии обладают вещества, имеющие близкие атомные (ионные) радиусы, сходный химический состав, одинаковый тип кристаллической решетки. Такие вещества называются изоморфными (например, NaCl и NaBr). Эти вещества образуют общую кристаллическую решетку которой В определенном порядке в узлах расположены ионы Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup>. Такие смешанные кристаллы называют твердыми растворами. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с Dopa Charles Control of the Control непрерывной растворимостью в твердом состоянии изображена на рис.

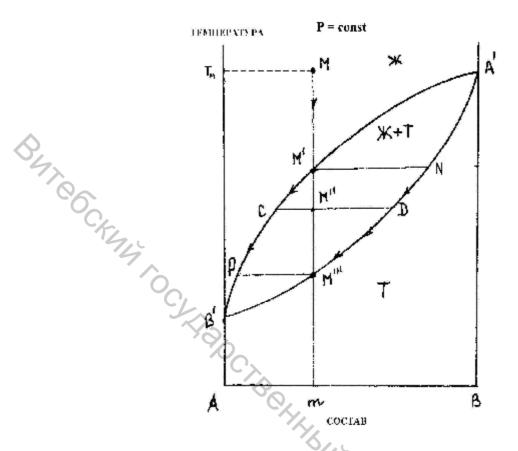


Рис. 7.12. Диаграмма состояния бинарной системы с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии.

В поле T, ниже солидуса, существует только одна твердая фаза ( $\Phi=1$ ) – непрерывный ряд твердых растворов A и B. Число степеней свободы C=2 –1 + 1 = 2. Произвольно можно менять в определенных пределах два параметра.

В поле Ж + Т система состоит из двух фаз: жидкого раствора и твердых смешанных кристаллов A и B. Здесь система моновариантна: C = 2 - 2 + 1 = 1. Произвольно можно менять только один из параметров (состав одной из фаз, находящихся в равновесии, или температуру). Состав жидкой фазы находится на кривой ликвидуса  $B^{\prime}CA^{\prime}$ , твердой — солидуса  $B^{\prime}DA^{\prime}$ .

Пример. Пусть исходная фаза имеет состав m. При температуре  $T_{\text{м}}$  (фигуративная точка M) имеем расплав состава m. Если его охлаждать и фигуративная точка M попадает на кривую ликвидус (точка M'), начинается выделение твердого раствора, состав которого N (конец конноды M'N). При температуре точки M'' в равновесии находятся расплав состава C и кристаллы твердого раствора Д. При достижении температуры точки M''' расплав полностью затвердевает, последние его капли имеют состав P. При дальнейшем охлаждении фигуративная точка переходит в однофазное поле твердого раствора состава m.

#### 7.17. Графическое выражение состава трехкомпонентных систем

Для построения диаграммы трехкомпонентных систем наиболее удобным является способ Гиббса. В нем для изображения состава пользуются свойством равностороннего треугольника: сумма длин перпендикуляров, опущенных из точки на его стороны, равна высоте треугольника.

Вершины треугольника отвечают чистым компонентам, а его стороны – двухкомпонентной системе, образованной веществами, помещенными в вершинах треугольника. Состав трехкомпонентной системы изображается точкой внутри треугольника.

Пусть состав смеси, содержащей а % A, в % B, с % C, выражается на диаграмме (рис.) точкой M. Длины перпендикуляров MA', MB', MC' соответствуют содержанию компонентов A, B, C. Сумма этих отрезков MA' + MB' + MC' равна высоте равностороннего треугольника ABC.

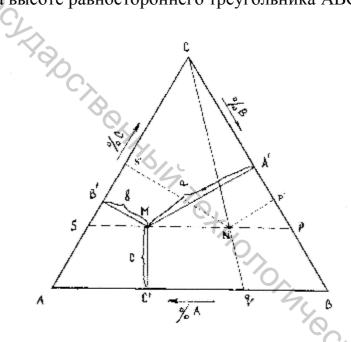


Рис. 7.13. Треугольник Гиббса.

Из свойств равностороннего треугольника следует:

- 1. Линии, параллельные одной из сторон треугольника, являются геометрическим местом точек, отражающих составы с постоянным содержанием того вещества, которое указано на противоположной вершине (на линии SMP лежат точки, соответствующие смесям, в которых содержание А и В меняется, а С остается постоянным соответствует длине МС).
- 2. Точки, лежащие на прямой внутри треугольника, проведенной через его вершину на противоположную сторону, изображают системы с постоянным отношением концентраций веществ, указанных на других вершинах треугольника. При этом содержание третьего вещества в системе тем больше, чем ближе точка к соответствующей вершине; на противоположной стороне она равна нулю.

В точке N:  $\frac{\textit{мол.(масс)} конц.A}{\textit{мол.(масс)} конц.B} = \frac{\textit{NP}^{\prime}}{\textit{NS}^{\prime}}$ . При добавлении C фигуративная точка будет перемещаться по линии NC к C; при потере C (вследствие его кристаллизации) — в сторону основания AB и попадет на него, когда все вещество C полностью удалится из системы.

# 7.18. Распределение третьего компонента между двумя жидкими фазами. Коэффициент распределения. Закон Нернста-Шилова

Если в систему из 2-х компонентов, содержащую два равновесных жидких слоя, ввести небольшое количество третьего компонента, растворимого в первых двух, то после установления равновесия он будет присутствовать в обеих жидких фазах.

Растворимость третьего компонента (i) в двухфазной системе количественно характеризуется коэффициентом распределения  $K_1$ , равным отношению концентраций (активностей) третьего компонента в обеих фазах  $(N_3^{\ /} \ N_3^{\ / \prime})$ .

Если третий компонент образует с равновесными фазами идеальные растворы и не вызывает изменения растворимости жидкостей, то коэффициент распределения при данной температуре есть величина постоянная. Эта формулировка выражает сущность закона распределения.

Коэффициент распределения не зависит от относительного количества жидких фаз, но зависит от температуры. Т.е.

$$\frac{N_3'}{N_3''} = K$$
 или  $K = \frac{a_3'}{a_3''}$  (для неидеальных растворов). (7.7)

При ассоциации, диссоциации, химическом взаимодействии третьего компонента хотя бы в одной из фаз закон распределения принимает вид:

$$\frac{a_3' \times m}{a_3''} = K, \qquad (7.7a)$$

где: m – величина постоянная для данной системы при T = const.

#### 7.19. Равновесие в тройной системе

В концентрированных растворах коэффициент распределения не остается постоянным. Введение значительных количеств третьего компонента изменяет взаимную растворимость двух первых. Это делает более сложным соотношения между составами равновесных жидких слоев и может приводить к образованию

гомогенной или, наоборот, трехслойной системы. Наиболее часто встречаются системы, когда один из компонентов (ацетон), неограниченно смешивается с двумя другими (вода и хлороформ) (рис.). Прибавление ацетона к двухслойной системе увеличивает их взаимную растворимость вплоть до образования однородной смеси. При прибавлении ацетона составы равновесных слоев сближаются, и точка К отвечает достижению ими одинакового состава, т.е. образованию гомогенной системы. Точка К – критическая точка.



Рис. 7.14. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы ацетонхлороформ—вода.

Прямые AA', BB', CC', ... соединяют составы 2-х равновесных систем и называются нодами. Т.к. концентрация ацетона в хлороформе при равновесии выше, чем в воде, ноды идут с наклоном, причем их продолжения пересекаются в одной точке (правило Тарасенкова).

Пусть состав системы W. Эта система из 2-х равновесных фаз — хлороформа и воды. Отрезки  $W_{CHCl3}$  и  $W_{H2O}$  пропорциональны количествам сопряженных фаз  $H_2O$  и  $CHCl_3$  (правило рычага). При медленном добавлении ацетона фигуративная точка перемещается вверх по линии  $W_{CH3COCH3}$ . Взаимная растворимость  $CH_3Cl$  и  $H_2O$  увеличивается, одновременно изменяется отношение весовых количеств хлороформной и водной фаз (изменение отрезков на нодах). Уменьшение идет до тех пор, пока при некотором содержании ацетона (точка пересечения с кривой) не исчезнет фаза с высокой концентрацией воды (водная) и система не станет гомогенной.

### 7.20. Принцип экстракции из растворов

Экстракцией называется физический процесс извлечения растворенного вещества из раствора с помощью другого растворителя (экстрагента). Экстрагент выбирается таким образом, чтобы он не смешивался с исходным раствором, но растворял выделяемый компонент. В соответствии с законом распределения переход компонента в экстрагент будет тем полнее, чем больше

коэффициент распределения В экстракции отличается OT единицы. коэффициентом распределения называется отношение концентрации извлекаемого компонента в фазе экстракта к его концентрации в исходной фазе.

Коэффициент распределения k йода между  $CCl_4$  и  $H_2O$  равен 85,5 (25 °C). Пусть в  $V_1$  водного раствора находилось  $q_0$  г йода. Исходя из закона распределения, после однократной экстракции объемом V<sub>2</sub> CCl<sub>4</sub>, количество оставшегося йода в водной фазе By Reco

$$q_1 = q_0 \times \frac{V_1}{V_1 + k \times V_2}, \tag{7.8}$$

а после n повторных экстракций тем же объемом  $V_2$   $CCl_4$ 

$$q_n = q_0 \times \frac{\mathcal{R}}{\dot{Q}} \frac{V_1}{V_1 + k \times V_2} \frac{\ddot{0}}{\dot{q}}^{\dot{n}}. \tag{7.9}$$

Количество оставшегося йода  $q = q_0 - q_n$ :

$$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{q}_0 \cdot \left[ 1 - \left( \frac{\boldsymbol{V}_1}{\boldsymbol{V}_1 + \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{V}_2} \right)^n \right]. \tag{7.10}$$

Так как  $\frac{V_1}{V_1 + k \times V_2} > \stackrel{\text{de}}{\xi} \frac{V_1}{V_1 + k \times V_2} \stackrel{\ddot{\text{i}}}{\overset{\text{i}}{\theta}}$ , то многократная экстракция дает более

полное извлечение.

Экстракция широко применяется для удаления нежелательных примесей или для выделения в концентрированном виде составляющей части раствора.

#### Вопросы для самоконтроля

- 1. Может ли давление насыщенного пара над раствором быть больше, чем над растворителем в тех же условиях?
- 2. Почему в скороварке (кастрюля с герметически закрываемой крышкой) время приготовления пищи сокращается?
- 3. Может ли активность быть больше, меньше, равна концентрации; коэффициент активности быть больше, меньше, равен единице?
- 4. Что вы будете наблюдать при добавлении в газированную минеральную воду кристаллической поваренной соли? Почему?
- 5. Можно ли закон Генри применять к растворимости воздуха в крови?
- 6. Какой из факторов (энтальпийный или энтропийный) способствует взаимной растворимости жидкостей?
- 7. Опишите фазовые превращения при охлаждении раствора состава  $X_1$  и

Х<sub>2</sub> от Т<sub>1</sub> до Т<sub>2</sub>. Каковыми будут состав фаз и массовые соотношен фаз в обоих случаях при достижении Т2 (рис. 7.15)?

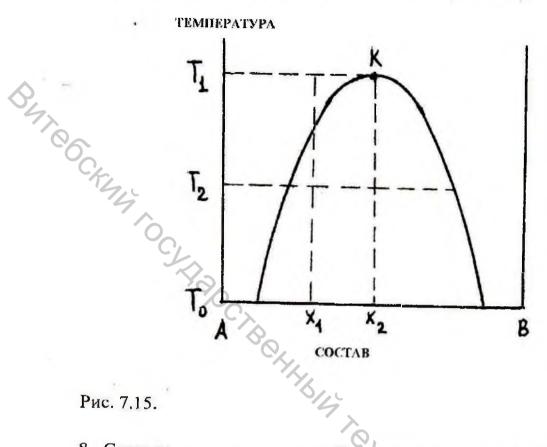


Рис. 7.15.

- 8. Сколько граммов вещества В надо добавить к 100 г смеси состава при постоянной температуре Т2 для ее гомогенизации (рис. 7.15)?
- 9. Какой вид будет иметь диаграмма температуры расслоения сост (рис. 7.15) при дальнейшем понижении температуры ниже Т<sub>0</sub>?
- 10. Почему максимуму на кривой температура кипения состав соотвол ствует минимум на кривой давление пара – состав?
- 11. Можно ли азеотропную смесь разделить на компоненты?
- 12. Какова должна быть массовая доля водного раствора глицерина, что бы упругость пара этого раствора была равна таковой для растворь содержащего 8,49 г нитрата натрия в 1000 г воды? Кажущаяся степси диссоциации соли в растворе равна 64,9 %.
- 13. 100 г эфира (М = 74 г/моль) содержат 10 г нелетучего вещества. Дам ление пара этого раствора равно 426 мм рт. ст. Давление пара чистоп эфира при той же температуре равно 442,6 мм рт. ст. Найти молярнум массу растворенного вещества.
- 14. В 100 г воды растворено 68,4 г сахара (М = 342 г/моль). Чему равне давление пара этого раствора при 373 К? Чему равна его температури кипения, если скрытая теплота испарения воды при температуре кипе ния равна 2,253 кДж/г?

- 15 Температура кристаллизации эвтектической смеси нафталина с бензолом равна 269,6 К. Считая эту систему идеальным раствором, пайти лина и бензола равны, соответственно, 353,2 и 278,6 K, а энтальния <sup>©</sup>мавления бензола равна 9,823 кДж/моль.
  - 16. Растворимость метана в ксилоле при − 20 °C и давлении 50 мм рг. ст. равна 0,05 объема (н.у.) на 1 объем растворителя. Определить раство-Tex.

    Charles the state of the римость (в тех же единицах) при – 20 °C и 700 мм рт. ст.

### 8.1. Теория электролитической диссоциации Аррениуса и ее недостатки

(1887)Основная предложенной Аррениусом идея электролитической диссоциации заключается в том, что в растворителях с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью полярные молекулы или ионные кристаллы самопроизвольно диссоциируют на разноименно заряженные ионы, и по этой причине их растворы проводят электрический ток. Ряд веществ в растворе диссоциируят на ионы частично. В таких растворах устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами:

$$CH_3COOH \stackrel{ИOHИЗАЦИЯ}{\hat{\mathbb{U}}} CH_3COO^- + H^+$$
.

Отношение количества распавшихся на ионы молекул  $N_{\text{д}}$  к общему количеству молекул до распада N принято называть степенью диссоциации:

$$\alpha = \frac{N_{\mathcal{A}}}{N}.$$

Количественно равновесное состояние в растворе слабых электролитов характеризуется также константой диссоциации K, связанной со степенью диссоциации α законом разбавления Оствальда:

$$K = \frac{C \times a^2}{1 - a}.$$

 $\pmb{K} = \frac{\pmb{C} \times \pmb{a}^2}{\pmb{1} - \pmb{a}} \, .$  Степень диссоциации связана с изотоническим коэффициентом і соотношением:

$$a = \frac{i-1}{n-1},$$

где: п – число ионов, на которое распадается молекула электролита,

і – изотонический коэффициент.

Изотонический коэффициент показывает, во сколько раз осмотическое давление данного раствора больше рассчитанного:

$$i = \frac{P_{\mathfrak{I}KCN.}}{P = CRT}.$$

Коэффициент і определяется для каждого раствора экспериментальным путем – например, по понижению давления пара, или по понижению температуры замерзания, или по повышению температуры кипения.

При разбавлении растворов  $\alpha$  растет и  $\alpha \to 1$  при  $C \to 0$ . Поэтому і с разбавлением тоже растет, приближаясь к п. К сильным электролитам относятся вещества, молекулы которых полностью распадаются на ионы при любых концентрациях. Основным недостатком теории Аррениуса является то, что она не объясняет полностью многие свойства растворов электролитов, имеющих ионное строение в твердом состоянии. В теории не принималось во внимание, что ионы в растворе могут взаимодействовать между собой и с молекулами растворителя с образованием сложных структур атмосферы), а также не раскрывалась природа механизма электролитической диссоциации.

#### 8.2. Механизм электролитической диссоциации

Как видно из предыдущей схемы, первой стадией процесса является процесс сольватации – образование продукта взаимодействия растворённого вещества НА и растворителя (М). В результате сольватации в молекуле НА происходит перераспределение электронной плотности, и связь становится ионной; далее частица НАМ, содержащая ионную связь, диссоциирует.

Однако, многие вещества (ионофоры) уже в твердом состоянии имеют ионную кристаллическую решетку. Сила электрического притяжения между катионами и анионами, согласно закону Кулона: CK44

$$f = \frac{q_1 \times q_2}{r^2 \times e},$$

где: ε - диэлектрическая постоянная вещества.

Следовательно, притяжение между ионами должно изменяться, если поместить в среду, имеющую другую диэлектрическую Величина диссоциирующей постоянную. силы растворителя пропорциональна его диэлектрической постоянной (правило Каблукова-Томпсона). Поэтому в растворах с большой  $\varepsilon$  ( $H_2O$ ,  $HF_{(x)}$ , формамид) электролиты легко распадаются на ионы.

Механизм электролитической диссоциации ионных соединений можно представить следующим образом. Полярные молекулы растворителя, попадая в сферу действия электростатического поля ионов, ориентируются, образуя вокруг иона сольватную оболочку. В результате, межионная связь в кристалле ослабляется в є раз, тепловое движение молекул растворителя способствует отрыву сольватированных ионов друг от друга, т.е. происходит растворение с диссоциацией.

Сольватация ионов в растворе в основном определяется силами межмолекулярного взаимодействия, электростатического взаимодействия и ионами и донорно-акцепторным взаимодействием между растворителя. В целом, под сольватацией понимают всю сумму изменений, вызываемых появлением ионов электролита в растворе.

учетом энергетики процесса растворения получено следующее выражение:

$$K_{\mathcal{A}} = e^{\frac{\left(\dot{\mathbf{a}} A_{C} - u\right) - (A_{P} - A_{S})}{RT}},$$
 (8.1)

где:  $A_P$  – энергия переноса молекул из вакуума в среду;

 $\Sigma A_C$  – энергия сольватации ионов;

и – энергия кристаллической решетки;

A<sub>S</sub> – энергия сублимации вещества.

## 8.3. Основные положения теории сильных электролитов. Активность и коэффициент активности электролитов. Ионная сила

В растворе сильного электролита картина взаимодействия между ионами довольно сложна.

Основные положения теории сильных электролитов Дебая-Гюккеля (1923 г.) следующие:

- 1. Электролиты в растворах полностью диссоциируют на ионы.
- 2. Растворы разбавлены,  $C_m \le 0.01$  моль/кг.
- 3. Каждый ион окружен ионной атмосферой, содержащей как ионы противоположного, так и одинакового знака. Общий заряд ионной атмосферы равен по величине и противоположен по знаку центральному иону.

Исходя из этих предположений, Дебай и Гюккель рассчитали средний электрический потенциал, действующий на данный ион со стороны других ионов в ионной атмосфере.

Введем понятие об активности и коэффициенте активности электролита.

<u>Активность (а)</u> электролита определяется как величина, подстановка которой вместо концентрации в термодинамические уравнения, справедливые для простейших идеальных систем, делает их применимыми к рассматриваемым реальным растворам. В растворах сильных электролитов за стандартное состояние принимают состояние раствора с активностью а = 1. В идеальных растворах, в которых отсутствует какое-либо межчастичное взаимодействие, а равно с.

Активность выражает активную концентрацию электролита в растворе, отражая влияние всех факторов, приводящих к отклонению раствора от идеального состояния, независимо от того, диссоциировано растворенное вещество на ионы или нет. При  $C_m$  @ 0 активность стремится к величине  $C_m$ . Для остальных растворов а обычно меньше  $C_m$ , но может быть и больше  $C_m$ .

Раствор соли в воде можно рассматривать как двухкомпонентную систему: вода – первый компонент, растворенная соль – второй компонент.

Тогда 
$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^o}$$
, где  $P_I$  — давление насыщенного пара воды при определенной

температуре над раствором,  $P_1^o$  - давление насыщенного пара над чистой водой. Величина a зависит (при T=const) от концентрации.

Коэффициент активности  $g = \frac{a}{C_m}$  для бесконечных разбавленных растворов равен 1. По мере повышения концентрации он сначала уменьшается,

Рассмотренные нами a и g являются активностью и коэффициентом активности электролита в целом. В действительности электролит распадается на ионы ,и поэтому ввели понятия «средний ионный коэффициент активности  $g_+$ » и «средняя ионная активность  $a_+$ », которые определяются выражениями

потом растет, оставаясь большей частью меньше 1.

$$g_{\pm} = (g_{+}^{n_{+}} \times g_{-}^{n_{-}})^{\frac{1}{n}}, a_{\pm} = (a_{+}^{n_{+}} \times a_{-}^{n_{-}})^{\frac{1}{n}}$$

где:  $\gamma_{+}$  ,  $\alpha_{+}$  ,  $\nu_{+}$ , соответственно, коэффициент активности, активность и стехиометрический коэффициент катиона, ү., соответственно, коэффициент активности, активность и стехиометрический коэффициент аниона.

Например,  $a_{\pm} = \sqrt{a_{\pm} \times a_{\pm}}$ ,  $g_{\pm} = \sqrt{g_{\pm} \times g_{\pm}}$  для бинарного электролита типа один катион-один анион, электролит типа АВ. Влияние ионов электролитов в растворе учитывается с помощью ионной силы раствора, которая равна полусумме произведений концентрации каждого иона на квадрат его заряда.

$$I = \frac{1}{2} \times \dot{a} C_{m_i} \times Z_i^2. \tag{8.2}$$

Чем больше I, тем сильнее межионные взаимодействия в растворе электролита.

Правило ионной силы выражает зависимость коэффициента активности от ионной силы. Экспериментально установлено, что средний ионный коэффициент активности у, определяется только ионной силой и не зависит от природы и концентрации отдельных ионов. Этот закон ионной силы получил теоретическое обоснование благодаря работам Дебая-Гюккеля. Средний ионный коэффициент активности можно оценить по эмпирическому правилу ионной силы: средний ионный коэффициент активности при данной ионной силе не зависит от природы и концентрации вещества (справедливо для разбавленных растворов с I < 0.02-0.05).

Теория Дебая-Гюккеля приводит к следующему соотношению:

Для водного раствора при 25 °C ( $\varepsilon = 78,4$ ):

$$\lg g_{\pm} = -0.509 \times |Z_{+} \times Z_{-}| \times \sqrt{I} . \tag{8.4}$$

Соотношение (8.4) называется предельным законом Дебая-Гюккеля, т.к. выполняется для предельно разбавленных растворов; при более высокой концентрации наблюдаются существенные отклонения (рис.).

Средние ионные коэффициенты активности  $\gamma_{\pm}$ ДЛЯ некоторых электролитов различной концентрации можно найти в справочниках.

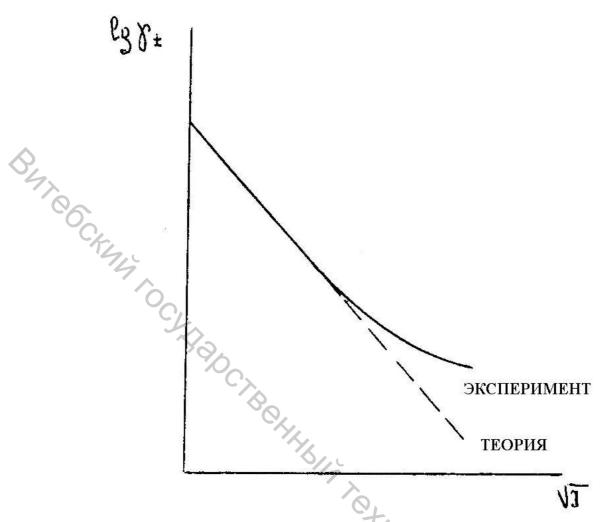


Рис. 8.1. Зависимость среднего коэффициента активности от ионной силы раствора.

# 8.4. Удельная электропроводность растворов электролитов, ее зависимость от концентрации

Способность электролитов проводить электрический ток дает простой способ изучения поведения ионов в растворах. Перенос электричества в растворах электролитов осуществляется за счет направленного перемещения ионов (ионная проводимость) в электрическом поле, т.е. они являются проводниками II рода.

Количественной характеристикой способности растворов проводить электрический ток является электропроводность — количество электричества, переносимого в единицу времени через раствор. Электропроводность — величина, обратная сопротивлению R:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{r} \times \frac{S}{l}.$$
 (8.5)

где:  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление,

l – расстояние между электродами,

S – площадь электрода.

$$R = r \times \frac{l}{S}; \frac{1}{R} = \frac{1}{r} \times \frac{S}{l} = c \times \frac{S}{l}$$
 (8.5a)

$$R = \frac{1}{c} \times \frac{l}{S}; \quad c = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S}. \tag{8.6}$$

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью  $\chi$  — электропроводность единицы объема (см<sup>3</sup>, м<sup>3</sup>) раствора электролита, заключенного между плоскими электродами с площадью  $1 \text{ м}^2 (1 \text{ см}^2)$ , расположенными на расстоянии 1 м (1 см) друг от друга.

Отношение l/S называется константой электролитической ячейки.

Единицы измерения  $\chi$ :  $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$  (СГС) или  $Cm \cdot m^{-1}$  (СИ), так как  $Om^{-1} = Cm$  (симменс) в СИ.

Величина  $\chi$  тем выше, чем больше число ионов в единице объема (концентрация) и чем больше абсолютная скорость их движения. С увеличением температуры  $\chi$  растет, т.к. уменьшается степень гидратации ионов, уменьшается вязкость раствора, т.е. увеличивается скорость движения ионов, а для слабого электролита увеличивается а. Увеличение концентрации электролита приводит сначала к увеличению числа ионов в единице объема, и  $\chi$  растет. Однако, вместе с ростом концентрации сильного электролита возрастает межионное взаимодействие, что приводит к уменьшению подвижности ионов и, как следствие, уменьшается удельная электропроводность. В растворах слабых электролитов концентрация ионов определяется произведением а·с. При большом значении с степень диссоциации сильно уменьшается, что приводит к уменьшению произведения а·с, и удельная электропроводность также уменьшается (рис. 8.2).

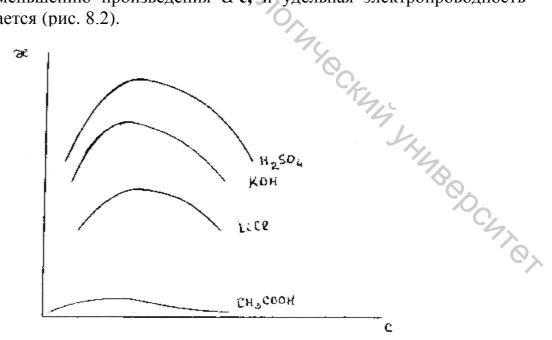


Рис. 8.2. Зависимость удельной электропроводности от концентрации раствора электролита.

Скорости движения ионов, отнесенные к градиенту потенциала 1 B/м, называются абсолютными скоростями движения ионов  $U_+$ ,  $U_-$ . Абсолютная скорость иона, умноженная на число Фарадея, называется подвижностью (электропроводностью) иона и обозначается как  $\lambda_+$ ,  $\lambda_-$  или  $U_+$ ,  $U_-$  и имеет размерность эквивалентной электропроводности,

T.e. 
$$\lambda_+ = Fu_+$$
,  $\lambda_- = Fu_-$ .

Подвижность является важнейшей характеристикой ионов, отражающей их специфическое участие в электропроводности электролита.

# 8.5. Эквивалентная электропроводность, ее зависимость от концентрации

При оценке проводимости растворов разных электролитов разной концентрации пользоваться  $\chi$  неудобно ввиду ее неоднозначной зависимости от концентрации. Более удобна эквивалентная электропроводность  $\lambda$  - электропроводность такого объема раствора, в котором содержится 1 мольэквивалент растворенного вещества, заключенного между плоскими электродами на расстоянии 1 м (1 см). Связь между  $\lambda$  и  $\alpha$  выражается уравнением:

$$I = \chi \times V, \tag{8.7}$$

где: V = 1/C -разбавление (см $^3$ /моль-экв). Или

$$I = (\chi \times 1000)/C, \tag{8.8}$$

где: С – нормальная концентрация;

если С выражается в моль/л, то тогда справедливо уравнение

$$I = \chi/1000 \cdot C. \tag{8.9}$$

Эквивалентная электропроводность  $\lambda$  с разбавлением увеличивается, достигая при большом разбавлении предельного максимального значения  $\lambda_{\infty}$ ; а при увеличении концентрации – уменьшается (рис. 8.3). Это объясняется тем, что у слабых электролитов с разбавлением растет а, а у сильных ослабляются силы межионного взаимодействия и, следовательно, увеличивается скорость При бесконечном разведении эквивалентная движения ионов. называется электропроводность принимает максимальное значение эквивалентной электропроводностью при бесконечном разведении  $\lambda_{\infty}$  ( $\lambda_0$ ), или предельной эквивалентной электропроводностью.

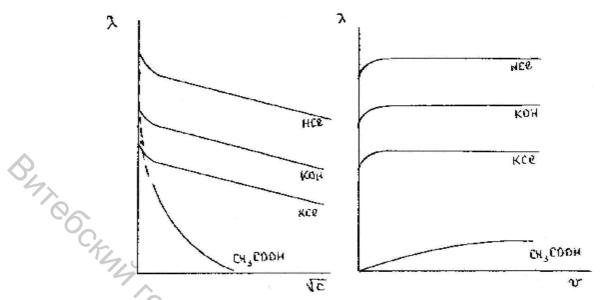


Рис. 8.3. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации и разбавления раствора электролита.

Эквивалентная электропроводность сильных электролитов отличается от электропроводности слабых электролитов не только величиной, но и характером зависимости от  $\sqrt{C}$  (рис.). Для слабых электролитов в области больших концентраций получается кривая, а для сильных электролитов — прямая линия, описывающаяся уравнением:

$$I = I_{\mathcal{X}} - a \times \sqrt{C} . \tag{8.9}$$

Коэффициент a зависит от природы растворителя и температуры. В целом,  $a \times \sqrt{C}$  характеризует уменьшение электропроводности вследствие взаимного торможения ионов. Природа торможения объясняется существованием ионных атмосфер.

#### 8.6. Закон независимого движения ионов

Поскольку в бесконечно разбавленном растворе взаимодействие между ионами отсутствует, можно считать, что каждый ион движется с максимальной скоростью и независимо от других ионов. Тогда

$$I_{Y} = I_{Y+} + I_{Y-} = F \times (u_{Y+} + u_{Y-}),$$
 (8.10)

где:  $\lambda_{\infty}$  – подвижности ионов (катиона и аниона) при бесконечном разбавлении.

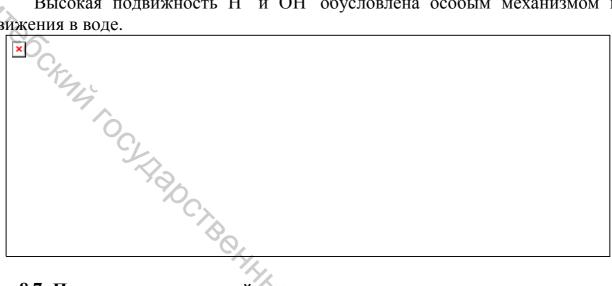
Выражение (8.10) справедливо как для сильных, так и для слабых электролитов. Для не бесконечно разбавленных растворов слабых электролитов  $\alpha$ <1, и тогда

$$I = a \times I_{\Psi} = a \times (I_{\Psi_{+}} + I_{\Psi_{-}}).$$
 (8.10a)

Уравнение (8.10) называется законом независимого перемещения ионов (закон Кольрауша): эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении складывается из предельных подвижностей катиона и аниона.

Подвижности ионов приведены в таблицах.

Высокая подвижность Н и ОН обусловлена особым механизмом их движения в воде.



## 8.7. Применение измерений электропроводности

основанный на измерении Метод анализа, электропроводности, называется кондуктометрией. Основные области применения кондуктометрии следующие.

1. Кондуктометрическое титрование.

Метод основан на замене ионов титруемого вещества ионами вещества, добавляемого в качестве рабочего раствора.

Кривая 1 на рис. 8.4 отвечает титрованию сильной кислоты щелочью: The HABOCATON

$$\boldsymbol{H}^{+} + \boldsymbol{O}\boldsymbol{H}^{-} \hat{\mathbf{U}} \boldsymbol{H}_{2}\boldsymbol{O}$$

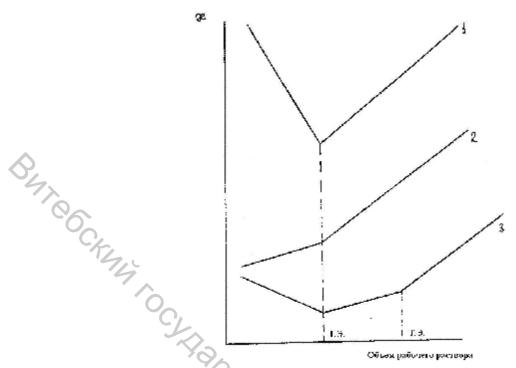


Рис. 8.4. Кривые кондуктометрического титрования.

Минимум на кривой 1 соответствует полной замене подвижных H<sup>+</sup> менее подвижными катионами щелочи. Далее электропроводность возрастает из-за того, что ионы OH щелочи перестают связываться. Кривая 2 (рис.) отвечает титрованию слабой кислоты сильной эквивалентной щелочью:

$$HA + OH^{-} + M^{+} \hat{\mathbf{U}} A + H_{2}O + M^{+}.$$

В этом случае электропроводность раствора с самого начала растет, т.к. слабый электролит (НА) заменяется на сильный (МА). Резкий рост электропроводности после точки эквивалентности обусловлен теми же причинами, что и в первом случае. Кривая 3 (рис. 8.4) — изменение æ при титровании смеси сильной и слабой кислоты, причем первая точка эквивалентности соответствует содержанию сильной кислоты, вторая — слабой.

### 2. Определение растворимости.

Определяют электропроводность чистой воды ( $\chi_{H2O}$ ), затем электропроводность насыщенного раствора соли ( $\chi_{p-pa}$ ). Электропроводность, обусловленная ионами самой соли раствора  $\chi_{AB} = \chi_{p-pa} - \chi_{H2O}$ . Если соль плохо растворима, то раствор можно считать разбавленным, и

где C — концентрация насыщенного раствора в моль. экв/л или растворимость; отсюда

$$C = \frac{C_{AB} \times 1000}{l_{AB}} = \frac{\left(C_{p-pa} - C_{H_2O}\right) \times 1000}{\left(l_{YA^+} + l_{Y_{B^-}}\right)}.$$
 (8.11)

3. Определение степени и константы диссоциации слабого электролита. Эквивалентная электропроводность при данном разбавлении пропорциональна степени диссоциации электролита в этом растворе l=k: При бесконечном разбавлении  $\alpha=1$  и  $k=\lambda_{\infty}$ , т.е.  $a=\frac{1}{l_{x}}$ .

Если подставить значение α в закон разбавления Оствальда, получим

$$K = \frac{l^{2} \times C}{I_{\Psi} \times (I_{\Psi} - I)} = \frac{l^{2} \times 10^{6}}{C \times I_{\Psi} \times {}_{\mathbf{c}}^{\mathbf{a}} I_{\Psi} - \frac{C \times 1000}{C} \frac{\ddot{\mathbf{b}}}{\ddot{\mathbf{b}}}},$$
(8.12)

где:  $\chi$  – определяется экспериментально;  $\lambda_{\infty}$  - по закону Кольрауша.

#### Вопросы для самоконтроля

- 1. Назовите основные причины отличия коэффициента активности ( в большую или меньшую стороны) от единицы.
- 2. Будут ли отличаться средние коэффициенты активности в водных растворах а) КСl и NaC1, б) КСl и BaCl<sub>2</sub>, в) BaCl<sub>2</sub> и BaSO<sub>4</sub>, если растворы одинаковой ионной силы; одинаковой молярной концентрации?
- 3. Будут ли отличаться средние коэффициенты активности хлорида калия в водном растворе и растворе метанола, если концентрации соли в обоих случаях одинаковы?
- 4. Для какого электролита  $K_3P0_4$ ,  $K_2SO_4$ , KC1 ионная сила раствора больше при одинаковых молярных концентрациях солей?
- 5. С какой целью наряду с понятием «удельная электропроводность» используется термин «эквивалентная электропроводность» раствора электролита?
- 6. Изобразите на одном графике, соблюдая масштаб, и объясните зависимость удельной электропроводности от концентрации для растворов электролитов КС1, КОН, НС1,  $CH_3COOH$ . Изменится ли ход зависимости, если концентрацию заменить разбавлением?

- Изобразите на одном графике, соблюдая масштаб, зависимость эквивалентной электропроводности от разбавления для растворов электролитов, указанных в задании 6.
- **I.** Приведите и объясните кондуктограмму титрования раствора нитрата серебра раствором соляной кислоты. Что является индикатором в кондуктометрическом титровании?
- дуктометрическом итрозания раствора ортофосфорной ки-В Приведите кондуктограмму титрования раствора ортофосфорной кислоты раствором щелочи. В чем преимущества кондуктометрического титрования по сравнению с обычным?
  - 10.Рассчитать ионную силу и средний коэффициент активности для растворов следующих электролитов при 298 К: a) 0,1 М NaCl, б) 0,01 М CaCl<sub>2</sub>, в) 0,1 М  $K_4$ (Fe(CN)<sub>6</sub>).
  - 11. Для 0,1 Н раствора КСІ при 25 °С удельная электропроводность равна 0,01288 См·см<sup>-1</sup>, минимальная сила тока наблюдается при R=20 Ом и длинах плеч реохорда  $I_1=25.9$  см и  $I_2=24,1$  см. Найти константу сосула.
  - 12. Параллельные плоские электроды, имеющие поверхность 5 см<sup>2</sup>, находящиеся на расстоянии 10 см, помещены в 0,01 Н раствора уксусной кислоты при 18 °C. При разности потенциалов 70 В через раствор проходит ток силой 0,005 А. Определить удельную и эквивалентную электропроводность.
  - 13.Насыщенный раствор хлорида серебра, помещенный в сосуд для измерения электропроводности с константой 0,1802 см<sup>-1</sup>, имеет сопротивление 67953 Ом при 25 °C. В том же сосуде сопротивление чистой воды равно 212180 Ом. Предполагая, что соль полностью диссоциирована, вычислить ее растворимость в моль/л. Ионные электропроводности при бесконечном разбавлении (предельные подвижности ионов серебра и хлора) равны, соответственно, 73,52 и 76,34·10<sup>-4</sup> См·м<sup>2</sup> ·(моль.экв)<sup>-1</sup>.
  - 14.При 25 °C удельная электропроводность раствора масляной кислоты при разведении 64 л/(моль.экв) равна 1,812·10<sup>-2</sup> См ·м<sup>-1</sup>. Электропроводность его при бескопечном разведении равпа 380·10<sup>-4</sup> См⋅м<sup>2</sup>·(моль.экв)<sup>-1</sup>. Вычислить степень и константу диссоциации кислоты и рН раствора.
  - 15. Удельная электропроводность чистой воды при 18 °C равна 4,41·10<sup>-6</sup>, а при 36 °C − 6,7·10<sup>-6</sup> См ·м<sup>-1</sup>. Определить ионное произведение воды при этих температурах, если предельные подвижности ионов водорода и гидроксила равны, соответственно, 385·10<sup>-4</sup> и 174 См ·м<sup>2</sup>·(моль.экв)<sup>-1</sup> и не зависят от температуры.

#### ЛЕКЦИЯ 9

#### ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

9.1. Возникновение потенциала на границе двух фаз. Двойной электрический слой на границе металл – раствор и его строение

Взаимосвязь электрических и химических явлений и взаимные переходы электрической и химической энергии происходят в электрохимических системах, которые изучает электрохимия. Электрохимические системы представляют собой электрические цепи из проводников первого рода полупроводники) и второго рода (растворы (металлы, расплавы электролитов). В состав электрохимической системы входят электроды и электролиты. В простейшем случае электрод состоит ИЗ металла, находящегося в контакте с раствором электролита.

Для электрохимических систем характерны три основных типа скачков потенциала на границах раздела фаз: скачок потенциала на границе металл – раствор, раствор – раствор, металл – металл.

Скачок электрического потенциала на границе металл – раствор электролита получается в результате направленного перехода заряженных частиц через поверхность контакта фаз. Если энергия взаимодействия Up

заряженных частиц металла (ионов, электронов) с частицами раствора больше работы выхода  $A_{\scriptscriptstyle M}$ , этих частиц из металла, то носители электрического заряда переходят в раствор, а приповерхностный слой металла приобретает заряд, противоположный по знаку перенесенных в раствор частиц.

Возьмем медную пластинку, опущенную в раствор сульфата меди. Ионы меди находятся в растворе и в кристаллической решетке металла. Перевод их из металла в раствор характеризуется работой, равной разности энергий выхода иона из металла  $A_{\rm M}$  и энергией гидратации и других ион-взаимодействий в растворе  $U_{\rm p}$ . Для рассматриваемого процесса, поскольку медь не очень активный металл,  $A_{\rm M} > U_{\rm p}$ , ионы меди будут переходить из раствора в кристаллическую решетку, и приповерхностный слой медной пластинки зарядится положительно, т.к. часть коллективизированных электронов металла пойдет на восстановление ионов меди до нейтрального состояния. Это означает, что электрические потенциалы металла и раствора, определяемые работой перевода единичного заряда из бесконечно удаленной точки вакуума в данный объем фазы, также изменяются. И на границе раздела фаз металл – раствор возникает скачок потенциалов, получивший название гальвани-потенциала и внутренней контактной разницы потенциалов.

Для достаточно активного металла типа цинка  $A_{\scriptscriptstyle M}$  может быть меньше  $U_p$ , в результате чего ионы цинка будут переходить в раствор, и на границе раздела фаз приповерхностный слой пластинки и раствора зарядятся, соответственно, отрицательно и положительно.

Электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными приповерхностными слоями металла и тонким слоем раствора электролита препятствует беспредельному переходу ионов в одном направлении. В системе металл — раствор электролита устанавливается подвижное равновесие, а на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой (ДЭС), строение которого мы рассмотрим ниже.

Диффузионный скачок потенциала возникает на границе раздела двух растворов различных концентраций одного или разных электролитов. Он обусловлен различными скоростями диффузии ионов (катионов, анионов) из одного раствора в другой. Применение солевых мостиков с ионами, скорость в диффузии (подвижность  $I_+, I_-$ ) и числа переноса которых близки ( $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ), значительно уменьшает диффузионный потенциал.

Скачок потенциала на границе металл – металл возникает при контакте между двумя металлами вследствие перехода электронов из одной фазы в другую, от более к менее активному металлу (контактная разность потенциалов).

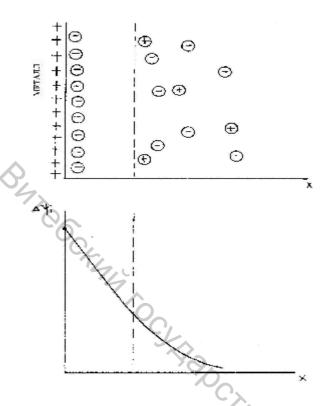


Рис. 9.1. Строение двойного электрического слоя на границе металл — раствор электролита и характер изменения скачка потенциала  $\Delta \psi_1$  на этой границе с увеличением расстояния х от поверхности.

Свойства границы раздела металл – раствор электролита связаны со строением двойного электрического слоя (рис.).

Различают плотную часть ДЭС, состоящую из ионов одного знака — слой Гельмгольца, и более размытую, диффузную часть, в которой преобладают ионы того же знака.

Ионы Гельмгольца слоя удерживаются минимальном на удалении otповерхности металла силами электростатического взаимодействия. Тепловое движение и взаимное отталкивание одноименно заряженных ионов размывают слой Гельмгольца. Поэтому суммарный заряд ионов ЭТОМ слое абсолютной величине меньше заряда поверхности металла. Однако в целом ДЭС электронейтрален, т.к. ионы его диффузной части тоже принимают участие компенсации заряда поверхности металла.

Таким образом, при погружении металла в воду или в раствор его соли на поверхности раздела металл – раствор образуется двойной электрический слой и возникает разность (скачок) потенциалов между металлом и раствором. Абсолютная величина этой разности зависит от свойств металла и в особенности от концентрации ионов данного металла в растворе, а также характера взаимодействия между частицами в двойном электрическом слое. Мы еще вернемся к строению и свойствам ДЭС при рассмотрении закономерностей коллоидной химии.

# 9.2. Электродные потенциалы. Водородный электрод. Уравнение Нернста

Способов измерения абсолютных значений электродных скачков потенциала ( $\Delta \psi$ ) пока не найдено. Однако в большинстве случаев для практических целей достаточно иметь условные величины, характеризующие потенциалы различных электродов по отношению к потенциалу электрода, выбранного за стандарт. Международным соглашением установлена шкала, по которой скачок потенциала стандартного водородного электрода при всех температурах равен нулю. Таким образом, электродным потенциалом данного

электрода называется величина электродвижущей силы (ЭДС) гальванического элемента, составленного из стандартного водородного электрода и данного электрода.

Стандартный водородный электрод состоит из платиновой пластины, находящейся в растворе кислоты с активностью ионов водорода  $a_{H+}=1$  и омываемой потоком газообразного водорода под давлением P=1 атм.

Схема его:

$$Pt, H_2(P_{H2} = 1) / H^+(a_{H+} = 1).$$

Рт, н<sub>2</sub> (1 н<sub>2</sub> - 1, 1 - 2) Электродный окислительно-восстановительный процесс на водородном 1 направлении в зависимости от электродного потенциала второго измеряемого электрода.

Таким образом, электродный потенциал данного электрода равен разности потенциалов (электродвижущей силе, ЭДС) цепи, состоящей из стандартного водородного электрода и данного электрода. По этой причине его обозначают как ЭДС гальванического элемента с нижним индексом, указывающим на природу элемента. Например, стандартный водородный  $E^{0}_{2H^{+}/H_{2}}$ . Индекс обычно записывается дробью (числитель – окисленная форма, знаменатель — восстановленная форма). Запись такого элемента всегда начинается с водородного электрода, т.е. он ставится левым.

Если в такой цепи на измеряемом электроде протекает реакция восстановления, то его электродный потенциал является более положительным, чем электродный потенциал стандартного водородного электрода, величина которого равна 0. Если на измеряемом электроде протекает процесс окисления (генерируются электроны), то его потенциал более отрицательный, чем электродный потенциал стандартного водородного электрода.

Так, в элементе: Pt, 
$$H_2 \mid H^+ \parallel Zn^{2+} \mid Zn$$
  
 $P = 1$  атм,  $\boldsymbol{a}_{H^+} = \boldsymbol{1}$ ,  $\boldsymbol{a}_{Zn^{2+}} = \boldsymbol{1}$ 

электрический ток протекает справа налево, т.е. принято считать, что ЭДС такого элемента Е < 0, и на цинковом электроде протекает процесс окисления:

$$Zn\ \widehat{\mathbb{U}}\ Zn^{2+} + 2e$$
 $E_{r9}^o = E_{np}^o - E_{nee}^o = E_{Zn^{2+}/Zn}^o - E_{H^+/H_2}^o = E_{Zn^{2+}/Zn}^o = -0.763B$ .

Для гальванического элемента:

$$H_{2}(P = 1am_{M}), Pt | H^{+}(a_{H+} = 1) || Cu^{2+}(a_{Cu^{2+}} = 1) | Cu.$$

Е > 0, так как электрический ток протекает слева направо, и на медном электроде протекает процесс восстановления:

$$Cu^{2+} + 2e \hat{\mathbf{U}} Cu \text{ if } E^o_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337B$$
.

Рассмотрим простейший переход в общем виде окисленной формы веществ Ох в восстановительную форму Red:

$$Ox + Ze \hat{\mathbf{U}} \mathbf{Re} d$$
.

электродного потенциала этой реакции будет справедливо выражение:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{ZF} \times \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \qquad (9.1)$$

для 
$$T = 298 \text{ K}$$
  $RT \times 2,3 = 0,059B$ 

И

$$F$$
 ×2,3 = 0,059 $B$  
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o + \frac{0,059}{Z} \times \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \tag{9.1a}$$
 (9.1a) и (9.1a) называются уравнением Нернста для

Выражения (9.1) и (9.1а) называются уравнением Нернста электродного потенциала.

В более сложных электродных системах под логарифмом в числителе стоит произведение активностей всех частиц, которые принимают электроны, а в знаменателе – произведение активностей всех частиц, которые при этом получаются, в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам (аналогично выражению для константы равновесия).

Ниже мы рассмотрим конкретные примеры применения уравнения Нернста к некоторым наиболее широко применяющимся электродам. В уравнениях (9.1) и (9.1a)  $E^0$  – стандартный электродный потенциал, т.е. электродный потенциал при активностях всех веществ, участвующих в электродном окислительно-восстановительном процессе, равных единице и обычно при 298 К.

## 9.3. Классификация электродов

К электродам первого рода относят электроды из металла или неметалла, обратимые относительно катиона или аниона, т.е. в электродных процессах, в которых участвуют либо катионы, либо анионы, и потенциал которых зависит от активности или катиона, или аниона при постоянной температуре.

Примерами электродов первого рода могут служить следующие электроды.

1. медный: 
$$H_2(P=1amm), Pt \mid H^+\left(a_{H^+}=1\right) \mid\mid Cu^{2+}\mid Cu$$
,  $Cu^{2+}+2e \; \hat{\mathbb{U}} \; Cu$ ;

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{o} + \frac{RT}{2F} \times \ln a_{Cu^{2+}}.$$

2. газовый водородный:  $Pt, H_2 \mid H^+; H^+ + e \ \hat{\mathbb{U}} \ \frac{1}{2} \times H_2;$ 

$$E_{H^{+}/H_{2}} = E_{H^{+}/H_{2}}^{o} + \frac{RT}{F} \times \ln \frac{a_{H^{+}}}{\sqrt{P_{H_{2}}}}, \qquad E_{H^{+}/H_{2}}^{o} = 0,$$

при  $\mathbf{P_{H_2}}=1$  атм и  $\mathrm{T}=298~\mathrm{K}$   $E_{H^+/I}$ 

$$E_{H^+/H_2} = 0.059 \lg a_{H^+} = -0.059 pH$$
.

3. газовый хлорный:  $Cl^{-}|Cl_{2},Pt;\; \frac{1}{2}Cl_{2}+e\; \hat{\mathbb{U}}\; Cl^{-};$ 

$$E_{Cl_{2}/Cl^{-}} = E_{Cl_{2}/Cl^{-}}^{o} + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{Cl_{2}^{1/2}}}{a_{Cl^{-}}}.$$

К электродам второго рода относятся металлы, покрытые слоем малорастворимой соли этого металла и опущенные в раствор хорошо растворимой соли, имеющей общий анион с малорастворимой солью. Эти электроды можно рассматривать как обратимые относительно и катиона, и аниона, т.к. электродный процесс представляет собой обмен катионом между металлом и труднорастворимой солью и обмен анионом между раствором и этой солью.

Примером таких электродов могут служить:

1. каломельный:  $Cl^-|Hg_2Cl_2,Hg; Hg_2Cl_2 + 2e \hat{\mathbb{U}} 2Hg + 2Cl^-$ .

$$E_{Hg_2Cl_2|Hg,Cl^-} = E_{Hg_2Cl_2|Hg,Cl^-}^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl}.$$

2. хлорсеребряный:  $Cl^- | AgCl, Ag;$   $AgCl + e \hat{\mathbb{U}} Ag + Cl^-$ .

$$E_{AgCI/Ag,CI^{-}} = E_{AgCI/Ag,CI^{-}}^{o} - \frac{RT}{F} \ln a_{CI^{-}}.$$

Описываемые электроды отличаются постоянством потенциала (в насыщенном растворе растворимого хлорида он зависит только от температуры) и поэтому употребляются как электроды сравнения. Т.е., измерив ЭДС гальванического элемента, где один из электродов с известным потенциалом (электрод сравнения), можно определить потенциал другого электрода.

К окислительно-восстановительным электродам относятся те электроды, металл которых не принимает непосредственного участия в химическом электродном процессе, а лишь принимает электроны от восстановленной

формы или отдает окисленной форме, находящимся в одном растворе.

Примером простого окислительно-восстановительного электрода может служить система  $\mathrm{Fe}^{3+}$ ,  $\mathrm{Fe}^{2+}$  /Pt. Электродный процесс, который может протекать на этом электроде:  $Fe^{3+} + e \ \hat{U} \ Fe^{2+}$ , а выражение электродного потенциала:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{o} - \frac{RT}{F} \times \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}.$$

В качестве сложного окислительно-восстановительного электрода приведем хингидронный электрод:

$$C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^+|Pt$$

хинон гидрохинон

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e \hat{\mathbf{U}} C_6H_4(OH)_2$$

$$E_{X\Gamma} = E_{X\Gamma}^o + \frac{2RT}{2F} \times \ln \frac{a_X \times a_{H^+}}{a_{X\Gamma}}$$

и т.к. 
$$a_X \gg a_{X\Gamma}$$
, то 
$$E_{X\Gamma} = E_{X\Gamma}^o + \frac{RT}{F} \times \ln a_{H^+}$$
 
$$E_{X\Gamma} = E_{X\Gamma}^o - 0,059 \mathrm{pH} \ (при 298 \ \mathrm{K}).$$

# 9.4. Гальванический элемент и его электродвижущая сила

К электрохимическим или гальваническим элементам относятся системы, в которых в результате протекания на электродах окислительновосстановительных реакций образуется электрический ток. Электрохимические цепи состоят из нескольких электродов (минимум двух), соединенных последовательно, причем концевыми фазами всегда являются металлы. На одном электроде гальванического элемента происходит реакция окисления, на другом восстановления.

В любом элементе окислительная реакция протекает на аноде, восстановительная – на катоде, т.е. в основе работы всякой гальванической цепи лежит окислительно-восстановительная реакция, проводимая так, что на одном электроде (более отрицательном) происходит окисление восстановленной формы этого электрода (электроны генерируются), а на другом (более положительном) – восстановление окисленной формы другого электрода (электроны присоединяются). При замыкании этих электродов проводником I рода (металлом) в системе потечет электрический ток от анода к

катоду.

Сумма скачков потенциала на всех границах раздела фаз равновесной электрохимической системы называется электродвижущей силой (ЭДС) элемента. Она равна разности двух электродных потенциалов – катода и анода, т.е.  $E_{\Gamma \ni} = E_{KAT} - E_{AH}$ .

ЭДС элемента измеряют компенсационным методом (рис.). Скользящим контактом С добиваются, чтобы через гальванометр не шел ток. В этой точке потенциал внешней батареи точно компенсируется ЭДС исследуемой гальванической ячейки Ex. Затем ту же операцию проводят и с другим элементом с точно известной ЭДС Ew; при этом нулевой ток регистрируется в точке C' реохорда. Расчет проводят по формуле:

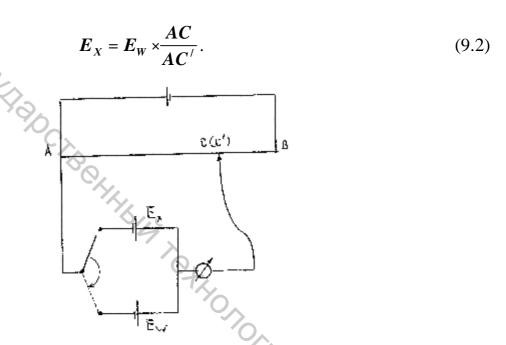


Рис. 9.2. Схема цепи для изменения ЭДС компенсационным методом.

## 9.5. Термодинамика гальванического элемента

Для того, чтобы связать электрохимическую энергию элемента с различными термодинамическими параметрами, элемент должен работать обратимо следующим образом. Если приложить внешний потенциал, равный по абсолютной величине, но противоположный по знаку потенциалу элемента, то никаких реакций протекать в нем не будет. Бесконечно малое понижение или увеличение внешнего потенциала будет приводить к протеканию прямых или обратных реакций. Такой элемент называется обратимым, т.е. на электродах электролизера и гальванического элемента будут протекать одни и те же реакции, но в разных направлениях. Гальванический элемент будет работать термодинамически обратимо, если через него будет протекать бесконечно малый электрический ток, что реализуется при компенсационном методе измерения ЭДС.

Электрическая работа равна произведению ЭДС на число Фарадея F и число молей, участвующих в процессе электронов z. ( $F = 96487~{\rm Kn/экв}$  –

количество электричества, переносимого 1 молем электронов).

Для обратимого процесса эта максимально достижимая (полезная) работа изменению свободной энергии системы, т.е. при изобарноизотермических условиях:

$$\mathbf{D}G = -\mathbf{z} \times \mathbf{F} \times \mathbf{E} \ . \tag{9.3}$$

$$aA + BB \hat{\mathbf{U}} cC + dD$$

$$DG = DG^{0} + RT \times \ln \frac{a_{C} \times a_{A}}{a_{A} \times a_{R}}$$
(9.4)

Если в элементе протекает реакция: 
$$aA + eB \, \hat{\mathbb{U}} \, cC + dD \,,$$
 
$$DG = DG^0 + RT \times \ln \frac{a_C \times a_A}{a_A \times a_B} \qquad (9.4)$$
 
$$E = -\frac{DG}{z \times F} = -\frac{DG^0}{z \times F} - \frac{RT}{z \times F} \times \ln \frac{a_C \times a_A}{a_A \times a_B} =$$
 
$$= E^0 - \frac{RT}{z \times F} \times \ln \frac{a_C \times a_A}{a_A \times a_B}, \qquad (9.5)$$
 где: 
$$E^0 = -\frac{DG^0}{z \times F} - \text{стандартная ЭДС элемента, т.е. та, которая наблюдалась бы}$$

где:  $E^0 = -\frac{DG^0}{Z \times E}$  - стандартная ЭДС элемента, т.е. та, которая наблюдалась бы активностях всех реагирующих веществ, равных единице, при ИХ стандартных состояниях.

Учитывая, что  $DG^0 = -RT \times \ln K_a$ , то

$$-zFE^{o} = -RT\ln K_{a}$$

или

$$E^{0} = \frac{RT}{zF} \ln K_{a},$$

$$\ln K_{a} = \frac{zF}{RT} E^{o}$$

И

ех реагирующих веществ, равных единице, в их ях. 
$$G^0 = -RT \times \ln K_a, \text{ то}$$
 
$$-zFE^o = -RT \ln K_a$$
 
$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a, \text{ } \ln K_a = \frac{zF}{RT} E^o$$
 
$$K_a = e^{\frac{zFE^o}{RT}}$$
 
$$\ln K_a = DH^o + T \frac{\text{æ} \P E^o}{\text{e}} \frac{\ddot{0}}{\P T} \frac{\dot{c}}{\dot{\theta}_P}$$
 
$$DG^o = DH^o - TDS^o$$
 
$$DH^0 = -zFE^0 + zFT \times \frac{\text{æ} \P E^0}{\text{e}} \frac{\ddot{0}}{\P T} \frac{\dot{c}}{\dot{\theta}_P}, \tag{9.6}$$

$$\frac{\mathbf{a}^{\mathbf{\Pi}}\mathbf{D}G}{\mathbf{e}^{\mathbf{\Pi}}\mathbf{T}}\frac{\ddot{\mathbf{o}}}{\dot{\mathbf{g}}_{P}} = -\mathbf{D}S, \quad \mathbf{e}^{\mathbf{\Pi}}\mathbf{T}\frac{(-\mathbf{D}G)}{\mathbf{g}_{P}}\ddot{\mathbf{e}} = \mathbf{D}S$$

$$\frac{\mathbf{a}^{\mathbf{\Pi}}\mathbf{T}\mathbf{g}_{P}}{\mathbf{e}^{\mathbf{\Pi}}\mathbf{T}\mathbf{g}_{P}}\ddot{\mathbf{o}} = \mathbf{D}S = zF \mathbf{e}^{\mathbf{\Pi}}\mathbf{E}\frac{\ddot{\mathbf{o}}}{\mathbf{g}_{P}}\ddot{\mathbf{g}}$$

$$\mathbf{D}S^{0} = zF \mathbf{e}^{\mathbf{\Pi}}\mathbf{E}^{0}\ddot{\mathbf{g}}_{P}.$$

$$(9.7)$$

Величина  $e^{\pi - \omega_P}$  величина  $e^{\pi} = e^{\pi}$  называется температурным коэффициентом ЭДС.

определенным экспериментально E и  $\frac{\P E}{\P T}$  можно найти изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии и, найдя стандартную ЭДС гальванического элемента по разности стандартных электродных потенциалов, рассчитать константу равновесия.

## 9.6. Химические и концентрационные гальванические элементы

(гальванические) Электрохимические элементы, непосредственно преобразующие энергию химической реакции в электрическую, называются химическими элементами, если состоят из электродов различной природы. Примером такого типа химического элемента является элемент Даниэля:

Поскольку цинковый электрод в этом элементе более отрицательный  $(E^{o}_{Zn^{2+}/\_} = -0.763B)$ , то он является анодом и на нем происходит процесс 7 JAHABO окисления цинка:

$$Zn \hat{U} Zn^{2+} + 2e$$
;

медный электрод более положительный ( $E^o_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337B$ ), является катодом, и на нем идет процесс восстановления ионов Cu<sup>2+</sup>:

$$Cu^{2+} + 2e \hat{U} Cu$$
.

Суммарное уравнение реакции, протекающей в элементе Даниэля:

$$Zn + Cu^{2+} \widehat{U} Cu + Zn^{2+}$$

ЭДС рассчитывается как разность электродных потенциалов более положительного и отрицательного электродов:

$$\begin{split} E &= E_{Cu^{2+}/Cu} - E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{0} + \frac{RT}{2F} \times \ln a_{Cu^{2+}} - \\ &- E_{Zn^{2+}/Zn}^{0} - \frac{RT}{2F} \times \ln a_{Zn^{2+}} = E^{0} + \frac{RT}{2F} \times \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \\ E &= 1,1 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \quad \text{(при 298 K)}. \end{split}$$

При одинаковых активностях  $a_{Cu^{2+}}$  и  $a_{Zu^{2+}}$  и при 298 К

$$E = E^0 = 1,1 B.$$

Элементы, состоящие из одинаковых по природе электродов, но с растворами, давлением газа, составом амальгамы различной концентрации, называются концентрационными. В этих элементах в электрическую работу превращается работа процесса выравнивания концентраций (активностей), давлений газа растворов электролитов.

Примером концентрационного элемента с переносом является элемент:

$$!Ag /AgNO_3(a_1) /|AgNO_3(a_2) /Ag Å (a_2 > a_1).$$

На электроде с более разбавленным раствором с активностью  $a_1$ , как более отрицательном, серебро растворяется:  $Ag\ \hat{U}\ Ag^+ + e$ . ЭДС такого элемента без учета диффузионного потенциала:

$$E = E_{+} - E_{-} = E_{Ag^{+}/Ag}^{0} + \frac{RT}{F} \times \ln a_{2} - \frac{x}{\xi} E_{Ag^{+}/Ag}^{0} + \frac{RT}{F} \times \ln a_{1} \stackrel{\circ}{\div} = \frac{RT}{F} \times \ln \frac{a_{2}}{a_{1}};$$
 m.e.  $E = 0.059 \times \lg \frac{a_{2}}{a_{1}}$  (при 298 К).

Элементы, у которых отсутствует диффузионный потенциал, называются элементами без переноса. У таких элементов имеется либо один общий электролит, но разный состав амальгам, или различное давление газа, или для устранения границы раздела двух растворов с разной концентрацией используют электрод сравнения. У них отсутствует диффузионный скачок потенциала.

Примером химического элемента без переноса может служить элемент Вестона:

ЭДС этого элемента незначительно зависит от температуры и устойчива во времени, поэтому элемент Вестона используется как источник стандартной ЭДС.

Электродные реакции в элементе Вестона:

(анод) 
$$Cd\ \hat{U}\ Cd^{2+} + 2e,$$
  
(катод)  $Hg_2SO_4 + 2e\ \hat{U}\ 2Hg + SO_4^{2-},$ 

а химическая реакция в нем:

$$Cd + Hg_2SO_4 \hat{U} Cd^{2+} + SO_4^{2-} + 2Hg.$$

ЭДС выражается уравнением:

$$E = E_{Hg_{2}SO_{4}/Hg_{2}SO_{4}^{2-}} - \frac{RT}{2F} \times \ln a_{SO_{4}^{2-}} - E_{Cd^{2+}/Cd}^{0} - \frac{RT}{2F} \times \ln a_{Cd^{2+}} =$$

$$= E_{Hg_{2}SO_{4}/Hg_{2}SO_{4}^{2-}}^{0} - E_{Cd^{2+}/Cd}^{0} - \frac{RT}{2F} \times \left(\ln a_{Cd^{2+}} + \ln a_{SO_{4}^{2-}}\right) =$$

$$= E^{0} - \frac{RT}{2F} \times \ln a_{\pm CdSO_{4}} = 1,01807 \text{ B} \quad (298 \text{ K}).$$

Примером концентрационного элемента без переноса является элемент из двух хлорных электродов с различным давлением газа в электродах и общим раствором электролита (HCl):

$$! Cl_2(P_1), Pt/HCl/Pt, Cl_2(P_2) Å.$$

Из уравнения Нернста  $E_{Cl_2/Cl^-} = E^o_{Cl_2/Cl^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{P_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2}$  видно, что чем больше  $P_{Cl_2}$ , тем потенциал более положителен.

Если  $P_1$  меньше  $P_2$ , то на более отрицательном электроде  $(P_1)$  идет окисление восстановленной формы:

$$2 Cl^* \hat{U} Cl_2 + 2e,$$

а на более положительном (Р2) – восстановление окисленной формы:

$$Cl_2 + 2e \hat{U} 2 Cl$$
.

Суммарным процессом является процесс выравнивания давлений газа в электродах, приводящих к возникновению ЭДС:

$$E = E_{+} - E_{-} = \frac{RT}{2F} \times \ln \frac{P_{2}}{P_{1}}.$$

В качестве примера амальгамного элемента мы приведем следующую цепь:

! 
$$Hg$$
,  $Zn(a_2) / ZnSO_4 / Zn(a_1)$ ,  $Hg Å$ ;

уравнение протекающих на электродах процессов при, например,  $a_1 > a_2$  и выражение для ЭДС элемента предлагаем ЭТОГО вывести читателю самостоятельно.

## 9.7. Стеклянный электрод. Потенциометрическое определение рН

Широкое распространение получил стеклянный электрод, который мы сейчас и рассмотрим. Он представляет собой шарообразный сосуд с тонкими стеклянными стенками (стеклянная мембрана), внутри которого помещен раствор электролита с введенным в него каким-либо электродом (обычно хлорсеребряный электрод). Схема стеклянного электрода приведена на рис. 9.3

Механизм работы стеклянного электрода отличается от других и включает в себя ионный обмен катионами водорода между стеклом и раствором:

$$H^+$$
 (cm.)  $\hat{U}$   $H^+$  (p-p).

Потенциал его при рH < 10-12 описывается формулой:

$$E_{\mathit{CT.}} = E_{\mathit{CT.}}^{\mathit{o}} + m \lg a_{\mathit{H}^{+}} \ ,$$
 где  $m = \frac{\mathit{RT}}{\mathit{F}} \times 2.3$  и при 298 К  $m = 0.059$ 

$$E_{CT.} = E_{CT.}^{o} - 0.059 \ pH$$
.

M:
KANA JAHABOOCATO,
TOTAL Таким образом, стеклянный электрод является аналогом водородного электрода.

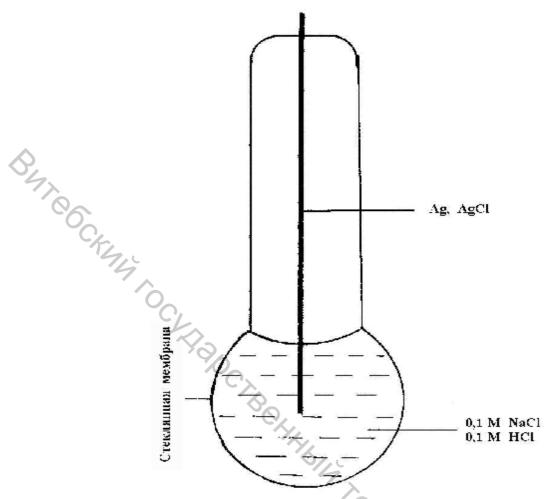


Рис. 9.3. Схема стеклянного электрода.

Стеклянный электрод является специфичным или ионоселективным на ион водорода. При рH>10-12 в ионный обмен вовлекаются ионы натрия, присутствующие в стекле, и он становится селективным на эти ионы.

Если стеклянный электрод изготовлен из особых сортов стекла, содержащего ионы калия, лития, кальция, сульфид—, цианид—анионы и др., то потенциал его становится зависящим от активности этих ионов, и он является ионоселективным на эти ионы.

С помощью ионоселективных электродов и, в частности, стеклянного, можно легко и точно измерять активности различных ионов.

В качестве примера подобных измерений рассмотрим потенциометрическое определение рН.

Потенциометрией называют физико-химический метод исследования, основанный на изменении ЭДС гальванического элемента. Потенциометрию разделяют на ионометрию (определение активности ионов) и потенциометрическое титрование, при котором измеряют ЭДС гальванического элемента, составленного из электрода с известным электродным потенциалом, и другого электрода, опущенного в титруемый раствор.

При потенциометрических определениях рН среды и констант равновесия используется гальванический элемент, состоящий минимум из двух электродов, один из которых называется электродом определения (измерительный,

индикаторный). Главное требование к такому электроду: его потенциал должен зависеть от активности определяемых ионов. Второй электрод в гальваническом элементе называется электродом сравнения, и его потенциал не должен зависеть от активности определяемых ионов, быть точно известным и постоянным во время измерений. В качестве электродов сравнения обычно используются электроды второго рода (хлорсеребряный, каломельный и др.).

В качестве электрода определения для потенциометрического определения рН используется электрод, у которого потенциал зависит от активности ионов водорода (водородный, стеклянный, хингидродный и т.п.).

При измерениях с водородным электродом (электрод сравнения – каломельный насыщенный) схема цепи следующая:

$$! Pt, H_2 / H^+$$
 (исслед. p-p) || Cl |  $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg Å$ ,  $P_{H_2} = 1$  атм нас. p-p KCl

а ЭДС его:

$$E = E_{Hg_2Cl_2}/CI^-,Hg} - E_{H^+/H_2} = E_{KAJI.HAC.} - (-0.059 pH),$$

отсюда

$$pH = \frac{E - E_{KAJ}}{0,059} = \frac{E - 0,2415}{0,059}.$$

При определении рН с помощью стеклянного электрода:

$$pH = \frac{E + E_{CT.}^{0} - 0.2415}{0.059}.$$

При потенциометрическом титровании потенциал электрода определения в ходе титрования изменяется, причем в точке эквивалентности происходит резкое его изменение.

На рис. приведена кривая потенциометрического титрования сильной кислоты сильным основанием. На оси ординат откладывается ЭДС или пропорциональная ей величина рH, на оси абсцисс — объем добавляемого рабочего раствора (NaOH). Точка эквивалентности соответствует точке перегиба кривой титрования и лежит при рH = 7.

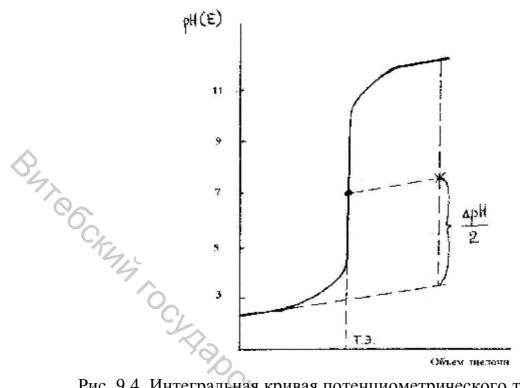


Рис. 9.4. Интегральная кривая потенциометрического титрования сильной кислоты щелочью.

При титровании слабой кислоты сильным основанием точка эквивалентности лежит при pH > 7, и скачок титрования более пологий. При титровании смеси кислот, отличающихся по силе, на кривой будет несколько скачков, соответствующих числу этих кислот, причем каждый последующий будет отвечать точке эквивалентности более слабой кислоты. Подобные же зависимости будут наблюдаться и при титровании оснований кислотами. Расчет точки эквивалентности надежнее проводить по так называемым дифференциальным кривым титрования, пример которой приведен на рис.



Рис. 9.5. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования сильной кислоты шелочью.

#### 9.8. Химические процессы при электролизе

Электролизом называется процесс, при котором химическая реакция электрического под действием тока (внешней разности потенциалов, электрической работы источника внешней энергии).

При электролизе, являющемся несамопроизвольным процессом, могут происходить реакции, которые характеризуются возрастанием энергии Гиббса.

Электролиз, целом, является окислительно-восстановительной реакцией, причем анод (положительный электрод) – всегда окислитель, и на процесс окисления, a катод (отрицательный восстановитель, на нем идет процесс восстановления.

Собственно электрохимической стадии – стадии переноса заряда – могут предшествовать или сопровождать ее стадии диссоциации молекул на ионы в объеме или на поверхности электрода, химические реакции в растворе, стадии образования новой фазы, сорбции, десорбции и другие так называемые вторичные процессы. Одна из стадий может оказаться лимитирующей и определять скорость электролиза в целом.

#### 9.9. Поляризация концентрационная и химическая

Электролиз возможен, когда напряжение на электродах больше ЭДС элемента, в котором равновесно протекает химическая реакция, обратная электролизу. Поэтому и потенциалы электродов Е отличаются от равновесных  $E_P$ , причем  $|E| > |E_P|$ . Совокупность указанных признаков, отличающих систему под действием тока от той же системы при равновесии (без протекания тока) называется поляризацией. Различают поляризацию концентрационную химическую.

Химическая поляризация возникает вследствие того, что выделение продуктов электролиза приводит к образованию внутри электролизера гальванического элемента, ЭДС которого направлена против внешней разности потенциалов.

с платиновыми раствора хлорида Рассмотрим электролиз меди электродами:

$$\mathring{A} Pt / CuCl_2 / Pt !$$

При этом на аноде образуется газообразный хлор:  $2Cl - 2e = Cl_2$ , а на катоде осаждается медь:  $Cu^{2+} + 2e = Cu$ . Возникает внутренний медь-хлорный гальванический элемент:

$$\mathring{A}$$
 Pt,  $Cl_2 / CuCl_2 / Cu!$ ,

в котором протекает процесс:  $Cu + Cl_2 = CuCl_2$ .

Таким образом, возникающий гальванический элемент противодействует уравнения процессов) электролизу и обусловливает поляризацию электродов.

Концентрационная поляризация возникает вследствие того, что по мере проведения электролиза концентрации электролита в катодном и анодном пространствах становятся разными, возникает внутренний концентрационный гальванический элемент, ЭДС которого направлена против внешней разности потенциалов.

В качестве примера разберем электролиз раствора хлорида меди с медными электродами:

 $!Cu/CuCl_2/Cu$  A.

В катодном пространстве протекает процесс  $Cu^{2+} + 2e = Cu$ , и активность матионов имается, а в анодном  $-Cu - 2e = Cu^{2+}$ , и активность катионов

$$C_{L}! Cu / Cu^{2+}(a_2) / | Cu^{2+}(a_1) Cu \mathring{A}, a_1 > a_2,$$

в котором протекающие процессы обратны процессам электролиза.

Концентрационную поляризацию можно уменьшить перемешиванием, нагреванием, созданием насыщенного раствора, т.е. всем, что будет приводить к выравниванию активностей ионов у электродов. Химическая поляризация уменьшается введением веществ, активно взаимодействующих с веществами, ее вызывающими.

### 9.10. Потенциал разложения. Перенапряжение

Если в отсутствие тока система находится в равновесии, то мерой поляризации служит перенапряжение  $h = |E_P| - E|$ , т.е. разность между потенциалом электрода под током и равновесным электродным потенциалом.

Поляризация при электролизе включает как изменение всех свойств электрода при переводе его из стационарного состояния термодинамического равновесия, так и перенапряжение.

Фактически электролиз начинается при потенциале  $|E| = |E_P| + h$ . Минимальный потенциал, необходимый для проведения данного электродного процесса, называется потенциалом разложения. Минимальное напряжение на котором может происходить электролиз, напряжением разложения. Напряжение разложения характеризует общую поляризацию при электролизе и равно сумме ЭДС соответствующего элемента и перенапряжения электродных реакций. Например, теоретически величина напряжения разложения воды равна ЭДС элемента, в котором идет синтез воды, т.е. 1,23 В. Перенапряжение водорода на платине отсутствует, а для выделения кислорода  $\eta = 0.45 \text{ B}$ . Поэтому напряжение разложения воды равно 1,23 + 0,45 = 1,68 В. То есть электролиз воды начинается, если напряжение внешней батареи превысит 1,68 В. Перенапряжение при электролизе обусловливается кинетическими факторами, т.е. обусловлено конечной

скоростью электродной реакции и количественно характеризует замедленность протекания отдельных ее стадий.

#### 9.11. Практическое значение перенапряжения

Выделение при электролизе водных растворов таких металлов, как железо, свинец, цинк и др., для которых  $E_{M^{2+}\!\!/\!\!M} < E_{H^+\!\!/\!\!H}$ , осуществляется

благодаря только очень большому перенапряжению водорода на этих металлах. Поэтому потенциал выделения водорода становится больше, чем у этих металлов, и он не выделяется при электролизе.

Применение свинцовых аккумуляторов также возможно только благодаря высокому перенапряжению водорода.

Применение большой плотности тока при высоком перенапряжении позволяет получить вещества в более активном состоянии, что широко используется в катализе.

В других случаях, например при электрохимическом получении кислорода, водорода, хлора, перенапряжение нежелательно, т.к. ведет к перерасходу электроэнергии.

На явлении поляризации электродов основан широко применяющийся в анализе метод полярографического анализа или полярографии.

Он использует процессы поляризации на ртутном катоде (при анализе катионов) или ртутном аноде (при анализе анионов) с непрерывно обновляющейся поверхностью. При этом получают полярограмму или поляризационную кривую (вольт-амперную характеристику) раствора (рис.). Полярограмма представляет собой зависимость плотности тока от приложенного при электролизе напряжения.

Различным по природе катионам (анионам) соответствуют различные потенциалы их восстановления (окисления) на катоде (аноде), поэтому по так называемому потенциалу полуволны  $E_{1/2}$  проводится качественный, а по предельному току диффузии  $J_{\text{диф.}}$ , пропорциональному концентрации иона, количественный полярографический анализ.

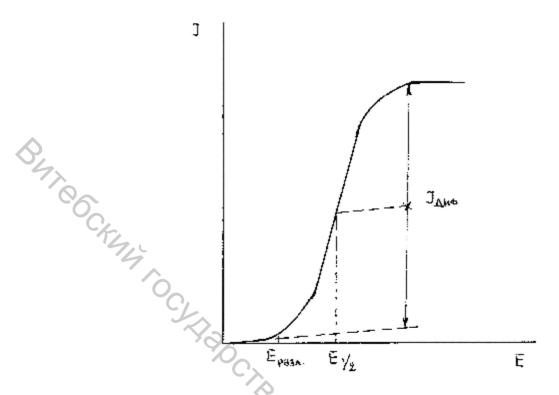


Рис. 9.6 Полярографическая кривая.

Метод очень чувствителен, не требует большого количества исследуемой жидкости, пригоден для изучения мутных и окрашенных растворов и широко применяется в аналитической химии.

## Вопросы для самоконтроля.

- 1. Перечислите возможные причины возникновения скачка потенциала на границе раздела фаз. Можно ли его измерить или рассчитать теоретически?
- 2. Чем определяется знак электродного потенциала и что он означает?
- 3. Для окислительно-восстановительного электрода  $Pt \mid MnO_4^{-}/, Mn^{2+}, H^+$  запишите уравнение электродного процесса и выражение для электродного потенциала.
- 4. Как будут изменяться окислительные (восстановительные) свойства системы, приведенной в предыдущем задании, с увеличением рН раствора?
- 5. Чем отличается протекание реакции в гальваническом элементе от обычной реакции, протекающей в обыкновенном сосуде?

- 6. Что означает термин «ЭДС», можно ли ее измерить вольтметром?
- 7. Как связаны между собой энергия Гиббса реакции, протекающей и гальваническом элементе, и его ЭДС? Может ли ЭДС работающего гальванического элемента быть меньше нуля?
- 8. Каким образом, измеряя ЭДС элемента, можно определить тепловой эффект реакции, протекающей в этом элементе?

- $6.5 \cdot 10^{-4}$  В/град. Вычислить  $\Delta G^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$ ,  $\Delta H^{\circ}$  реакции  $2.5H_2O + Cd + 2Ag(1)$  $\Leftrightarrow$  2Ag + CdCl<sub>2</sub>·2,5H<sub>2</sub>O.
  - 13. Рассчитать ЭДС элемента Даниэля при 298 К и концентрациях растворов сульфатов меди и цинка, равных 0,5 и 0,1 М, соответственно-Средние коэффициенты активности солей при указанных концентра циях равны 0,068 и 0,15, соответственно.
  - 14. Рассчитать рН крови, в которую опущен водородный электрод, если ЭДС хлорсеребряно-водородной цепи при 25 °C равна 0,632 B, а потенциал насыщенного хлорсеребрянного электрода равен 0,201 В.

#### ЛЕКЦИЯ 10

## ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

## 10.1. Дисперсная фаза и дисперсионная среда

Коллоидная химия - это наука о поверхностных явлениях и системах. Дисперсные дисперсных системы, рассматриваемые коллоидной химии, гетерогенны, поэтому состоят, как минимум, из двух фаз. Одна из них является сплошной и называется дисперсионной средой. Другая фаза раздроблена и распределена в первой; её называют дисперсной фазой.

Наиболее общая классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды. Как дисперсная фаза, так и дисперсионная среда могут находиться в газообразном, жидком и твердом состояниях. Из девяти возможных комбинаций агрегатных состояний двух фаз в коллоидной химии реализуется восемь, т.к. два газа всегда образуют истинный раствор.

#### 10.2. Отличительные признаки дисперсных систем

Одной из основных характеристик систем является дисперсность, т.е. измельченность, раздробленность вещества дисперсной фазы. Мерой дисперсности может служить либо размер частиц а, либо обратная ему величина Д = 1/a, называемая просто дисперсность, либо удельная поверхность  $S_{yg} = S/m$  (поверхность, приходящаяся на единицу массы). Естественно, что чем меньше а, тем больше Д и  $S_{vg}$ .

К собственно коллоидным системам относятся дисперсные системы, у которых размеры частиц дисперсной фазы лежат в пределах  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  см (1-100 нм, 10-1000 Å), т.е. частицы в них представляют собой агрегаты молекул.

Однако, в курсе коллоидной химии рассматриваются не только эти системы, часто называемые <u>ультрамикрогетерогенными</u>, но и системы с размерами частиц больше  $10^{-5}$  см (так называемые микрогетерогенные, видимые в обычный микроскоп), т.к. их свойства во многом совпадают с коллоидными системами.

Область указанных выше размеров коллоидных частиц охватывает состояние, в котором существуют все реальные тела. Поэтому следует говорить о коллоидном состоянии как о всеобщем особом состоянии материи. Главная черта этого состояния — ведущая роль поверхностных явлений. Действительно, измельчая (диспергируя) любое вещество, мы непрерывно увеличиваем его суммарную поверхность, сохраняя неизменным суммарный объем и массу. Таким образом, с ростом дисперсности увеличивается удельная поверхность  $S_{yz}$ , достигая в коллоидной области сотен  $m^2/r$ .

Своеобразие свойств вещества в коллоидном состоянии прежде всего в том, что значительная доля всех атомов и молекул, составляющих вещество, находится в поверхностных слоях на межфазных границах. Атомы и молекулы в поверхностных слоях образуют особую структуру, а вещество принимает особое состояние, отличающееся по свойствам от его состояния в объемах фаз: температурой плавления, кипения, реакционной способностью и другими свойствами. Состояние вещества в поверхностных слоях, характеризуемое особыми свойствами, — наиболее общее определение коллоидного состояния. Представление о коллоидном состоянии вещества в таком широком смысле позволяет определить коллоидную химию также как науку о коллоидном состоянии вещества. Коллоидная химия является пограничной областью знания, которая объединяет физическую химию и физику поверхностных явлений и дисперсных систем.

# 10.3. Зависимость удельной поверхности от размера частиц дисперсной фазы

Принципиальное отличие коллоидных систем, с одной стороны, от истинных (молекулярных) растворов и, с другой, – от грубодисперсных систем, наглядно иллюстрируется диаграммой изменения удельной поверхности с увеличением размеров частиц (рис. 10.1).

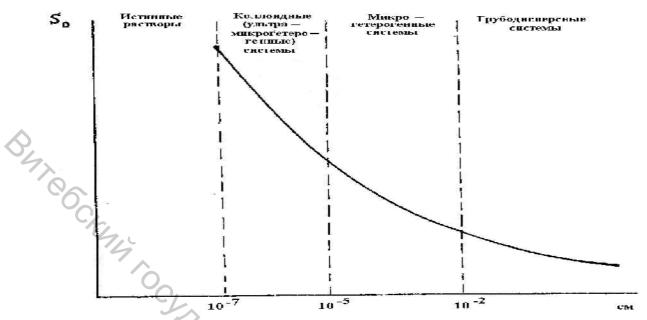


Рис.10.1. Изменение удельной поверхности системы с увеличением размеров частиц дисперсной фазы.

Определение удельной поверхности для истинных растворов не имеет смысла, т.к. они гомогенны, т.е. в этих системах поверхность раздела фаз отсутствует. Вместе с тем удельная поверхность грубодисперсных систем невелика и незначительно изменяется с увеличением размеров частиц. И лишь высокодисперсные коллоидные системы имеют сильно развитую поверхность.

Благодаря большой удельной поверхности (высокой степени дисперсности) ультрамикро- и микрогетерогенных систем, для них, как уже отмечалось, имеют огромное значение поверхностные явления, в то время как поведение грубодисперсных систем и молекулярных растворов определяется объемными свойствами.

## 10.4. Классификация дисперсных систем

В коллоидной химии все дисперсные системы, отвечающие коллоидной степени дисперсности, называются золями.

Классификация золей по агрегатному состоянию приведена в таблице. Еще раз напомним, что система газ в газе ( $\Gamma/\Gamma$ ) не может образовать золь.

> Таблица 10.1 Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Тип системы Д.Ф./Д.С.	Общее название по агрегатному состоянию Д.С.	Название системы	Примеры систем
Ж/Г		Туманы	Кучевые облака, тучи, туман
	Аэрозоли		
Τ/Γ		Дымы, пыль	Табачный дым, угольная,

			космическая пыль
Г/Ж		Пены	Мыльная пена
Ж/Ж	Лиозоли	Эмульсии	Молоко, смазки, сырая нефть
		Коллоидные	
Т/Ж		растворы,	Взвеси в природных водах
		суспензии	
Г/Т		Твердые пены,	Пемза, силикагель,
Ж/Т	Солидозоли	пористые тела	активированный уголь
		Твердые	Почвы, влажные грунты,
/K/I	Солидозоли	эмульсии	опал, жемчуг
T/T		Твердые золи	Сталь, чугун, самоцветы

Дисперсные системы в коллоидной химии часто отличаются силой взаимодействия частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. В зависимости от характера взаимодействия на границе раздела фаз их разделяют на лиофильные и лиофобные.

Для лиофильных золей характерно сильное межчастичное взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой, для лиофобных — слабое. Это взаимодействие приводит к образованию сольватных (если среда — вода, то — гидратных) оболочек из молекул дисперсионной среды вокруг частиц дисперсной фазы, т.е. к сольватации (гидратации).

Лиофильные коллоидные системы термодинамически устойчивы ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ), образуются самопроизвольно. Их образование возможно, если возрастание энергии, связанное с увеличением поверхности при диспергировании, компенсируется уменьшением энтальпии и возрастанием энтропии системы. К таким системам относятся мыла, многие глины, растворы некоторых высокомолекулярные соединений.

Системы, в которых самопроизвольного диспергирования не происходит, относятся к лиофобным. Следует отметить, что классические золи всегда лиофобны.

В коллоидной химии часто используется еще один тип классификации дисперсных систем — по взаимодействию между частицами дисперсной фазы. По этому признаку они разделяются на свободнодисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут относительно свободно перемещаться (лиозоли, эмульсии, золи), и связанодисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не могут перемещаться свободно, поскольку они связаны между собой (пористые тела).

## 10.5. Поверхность раздела фаз. Свободная поверхностная энергия

Молекулы, находящиеся во внутренних слоях вещества, испытывают, в среднем, одинаковое притяжение со стороны окружающих молекул; молекулы же поверхностного слоя (рис. 10.2) подвергаются неодинаковому притяжению

стороны внутренних слоев вещества и со стороны, граничащей с поверхностным слоем среды. На границе раздела жидкости с газом силы взаимодействия поверхностных молекул с жидкой фазой больше, чем с газовой, поэтому равнодействующая сил направлена нормально к поверхности в сторону жидкой фазы.

Процесс увеличения площади поверхности при постоянном объеме выводит молекулы из объема в поверхностный слой, при этом совершается работа против межмолекулярных сил. Эта работа в изотермических условиях равна увеличению свободной поверхностной энергии. Другими словами, свободная поверхностная энергия — это тот избыток энергии, которым обладают поверхностные молекулы, по сравнению со средней энергией молекул в объеме.

К увеличению свободной поверхностной энергии приводит работа разрыва связей при дроблении твердых тел, сопровождающаяся увеличением поверхности раздела.

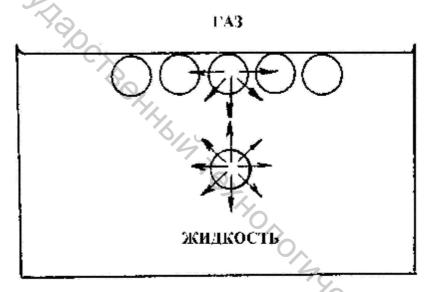


Рис. 10.2. Межмолекулярные силы, действующие на молекулы в поверхностном слое и объеме жидкости.

Таким образом, вывод об увеличении свободной поверхностной энергии при увеличении площади поверхности раздела справедлив для любой границы раздела фаз.

#### 10.6. Поверхностное натяжение

Механическая работа образования поверхностного слоя заключается только в изменении его площади:

$$dA = \mathbf{S} \times dS, \qquad (10.1)$$

где: **о** – коэффициент пропорциональности, называемый <u>поверхностным</u> натяжением.

Как следует из уравнения (10.1), поверхностное натяжение является работой образования единицы площади поверхности или представляет собой удельную свободную поверхностную энергию (энергию единицы площади поверхности); единицы измерения поверхностного натяжения  $Дж/м^2$  (СИ),  $3p\Gamma/cm^2$  (СГС):

$$\mathbf{S} = \mathbf{e}^{\mathbf{g} \mathbf{F} \ddot{\mathbf{o}}}_{\mathbf{e} \mathbf{g} \mathbf{h}, \mathbf{v}, \mathbf{n}_{i}} = \mathbf{e}^{\mathbf{g} \mathbf{G} \ddot{\mathbf{o}}}_{\mathbf{g} \mathbf{h}, \mathbf{v}, \mathbf{n}_{i}} = \mathbf{e}^{\mathbf{g} \mathbf{G} \ddot{\mathbf{o}}}_{\mathbf{g} \mathbf{h}, \mathbf{v}, \mathbf{n}_{i}}.$$
(10.2)

Учитывая, что на молекулу, находящуюся на поверхности, действует результирующая сила, направленная тангенциально (по касательной) к поверхности, можно дать следующее определение: поверхностное натяжение равно этой силе, отнесенной к единице длины периметра, ограничивающего эту поверхность. Отсюда следует, что поверхностное натяжение можно измерять и в Н/м (СИ), дин/см (СГС).

Нетрудно установить, что поверхностное натяжение тем больше, чем сильнее межмолекулярное взаимодействие, которое пропорционально внутреннему давлению. Так, поверхностное натяжение ртути, воды, этанола, гексана равны, соответственно,  $435\cdot10^{-3}$ ,  $72,75\cdot10^{-3}$ ,  $21,6\cdot10^{-3}$ ,  $18,5\cdot10^{-3}$  Н/м при 20 °C.

Отсюда понятно, что при повышении температуры поверхностное натяжение понижается по линейному закону вплоть до температур, близких к критическим. Напомним, что критическая температура — та, при которой исчезает граница раздела между граничащими фазами и поверхностное натяжение становится равным нулю.

Любая система, как известно, самопроизвольно стремится понизить энергию, в том числе и свободную энергию. Если система однокомпонентна, то, как следует из (10.2), единственным вариантом снижения поверхностной поверхности раздела, энергии является уменьшение площади Поэтому, если натяжение не может изменяться. возможность, жидкость всегда принимает форму шара (в этом случае площадь раздела минимальна при данном объеме). многокомпонентных систем (например, растворов) возможен другой путь снижения поверхностной энергии – снижение межфазного поверхностного за счет концентрирования в поверхностном натяжения системы компонента с меньшим поверхностным натяжением (в последующих главах этот случай будет рассмотрен подробно).

Поверхностное натяжение жидкостей оказывает влияние на многие их свойства. Соответственно, существуют различные методы экспериментального определения поверхностного натяжения: по поднятию жидкости в капиллярной трубке, по определению массы капель жидкости при ее вытекании с конца

вертикальной капиллярной трубки (сталагмометр), по определению давления пузырьков газа при пробулькивании его через жидкость и др. Все они основаны на том, что в каких-то условиях в определенный момент сила поверхностного натяжения становится равной силе, которую можно измерить или рассчитать.

На поверхностях раздела твердых тел как с газом, так и с жидкостью имеют место такие же особенности состояния частиц, как и на поверхности жидкость-газ, однако методы прямого измерения поверхностного натяжения или обшей энергии еще не разработаны.

Круг вопросов, при решении которых <u>поверхностные явления</u> играют решающую роль, широк и разнообразен. В первую очередь это:

- 1) поверхностное натяжение на границе раздела жидкость (раствор) газ;
- 2) концентрирование газов и растворенных веществ на поверхности раздела фаз адсорбция;
- 3) способность жидкостей растекаться по поверхности твердых тел смачивание;
  - 4) явление прилипания частиц, находящихся в различных фазах адгезия;
- 5) возникновение электрического потенциала на границе раздела твердое тело раствор электролита и многие другие.

### Вопросы для самоконтроля.

- 1. Чем обусловлены отличия высокодисперсных гетерогенных систем от истинных (молекулярных) растворов?
- 2. Как изменяется энергия Гиббса, энтальпия и энтропия системы при получении лиофильных и лиофобных коллоидов? Что это означает?
- 3. Можно ли использовать термин «коллоидное вещество»? Почему?
- 4. Чем дисперсная фаза отличается от дисперсионной среды?
- 5. Чем золь отличается от геля?
- 6. Какие явления относятся к поверхностным? Чем они обусловлены?
- 7. Как будет изменяться роль поверхностных явлений и как это будет сказываться на свойствах вещества в целом при диспергировании вещества?
- 8. Сравните поверхностное натяжение на границе с воздухом в одинаковых условиях следующих веществ: а) жидких гелия, азота, метана, аммиака; б) жидкой воды и льда; в) жидких бензола, этанола, воды.
- 9, В каком случае поверхностное натяжение анилина больше: в вакууме, на воздухе или в воде при одинаковых условиях?
- 10. Может ли поверхностное натяжение жидкости стать равным нулю: что это означает'?

- 11. Какие факторы, кроме температуры, и каким образом будут влиять на поверхностное натяжение?
- 12. Как изменяется поверхностное натяжение водного раствора этанолі при увеличении концентрации спирта? Почему?
- 13. Определить поверхностное натяжение ртути, если из трубки сталан мометра радиусом 0,13 см упали 20 капель ртути, а масса вытекняч при этом ртути составила 8,08 г.
- условиях поверхностное на.. 992,4 кг/м³, плотность вод воды равно 72,75·10<sup>-3</sup> Н/м. 14. Из трубки сталагмометра при 20 °C упали 40 капель воды, и в тех же условиях – 44 капли 0,1 М водного раствора пропанола. Определить поверхностное натяжение раствора, если его плотность равы 992,4 кг/м3, плотность воды — 998,2 кг/м3, поверхностное натяжение OCT AND

#### ЛЕКЦИЯ 11

# АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО (ЖИДКОСТЬ) — ГАЗ

# 11.1. Основные понятия об адсорбции

Поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной свободной поверхностной энергией. Однако твердые тела, в отличие от жидкостей. не МОГУТ изменять площадь поверхности самопроизвольного изменения формы. Поэтому тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса в системах, где твердая фаза находится в контакте с газом или жидким раствором, проявляется в способности к удержанию на поверхности молекул газа или растворенного вещества. Это явление заключается в образовании поверхностного слоя с повышенной концентрацией газа или растворенного вещества на границе раздела с твердым телом и называется адсорбцией. Твердое тело в этом случае называют адсорбентом, а концентрирующееся на его поверхности вещество – адсорбтивом или адсорбатом.

Наряду с адсорбцией (концентрирование на поверхности) может происходить поглощение газа всем объемом твердого тела. Такое явление называется абсорбцией. Если механизм поглощения неизвестен или протекают различные процессы, используют термин сорбция. Процесс, обратный адсорбции, называется десорбцией.

# 11.2. Физическая адсорбция и хемосорбция. Природа адсорбционного взаимодействия

Адсорбция может осуществляться за счет взаимодействий различной природы. В частности, между частицами адсорбата и поверхностью адсорбента всегда действуют ван-дер-ваальсовы силы притяжения. Они приводят к тому, что все газы в той или иной степени адсорбируются на поверхности твердых тел. Адсорбция, осуществляющаяся за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий, называется физической. Физическая адсорбция всегда обратима, ее теплота составляет - 4÷-10 кДж/моль.

При хемосорбции адсорбционные силы имеют химическую природу, т.е. между молекулами адсорбата и поверхностью образуются химические связи. Процесс аналогичен химической реакции и поэтому характеризуется высокой специфичностью (избирательностью). Так, например, оксид углерода (II) плохо удерживается поверхностью меди и платины и очень хорошо поверхностью никеля и палладия, что свидетельствует об образовании поверхностных химических соединений типа:

$$M \subset C = 0$$

Так же, как и для химических реакций, теплоты химической адсорбции могут быть значительными (-40÷-400 кДж/моль).

Еще одним отличием хемосорбции от физической адсорбции является то, что в результате образования более прочных связей хемосорбированное вещество с трудом удаляется (десорбируется) с поверхности адсорбента, причем десорбция может сопровождаться химическими превращениями.

Во многих случаях на поверхности адсорбента могут находится одновременно физически и химически адсорбированные молекулы газа.

## 11.3. Количественное выражение адсорбции

Количественно адсорбцию чаще всего выражают с помощью следующих величин:

- 1) а количество адсорбтива, находящееся в объеме адсорбционного слоя, отвечающего единице массы адсорбента, моль/кг;
- 2)  $\alpha$  количество адсорбтива, приходящегося на единицу поверхности адсорбента (поверхностная концентрация), моль/м<sup>2</sup>;
- 3)  $\Gamma$   $\Gamma$ иббсовская адсорбция избыток количества (в молях) адсорбировавшегося вещества в поверхностном слое площадью 1 м $^2$  по сравнению с числом молей его в таком же объеме внутренних слоев адсорбента, моль/м $^2$ . При малых концентрациях  $\Gamma$  близко к  $\alpha$ .

#### 11.4. Химическая адсорбция

Наряду с типичной физической адсорбцией часто на практике имеет адсорбция, хемосорбция, место химическая ИЛИ T.e. адсорбция, осуществляющаяся за счет химических сил. Однако провести резкую границу между обоими видами адсорбции невозможно. Адсорбция одного и того же адсорбтива на одном и том же адсорбенте в одних условиях может быть физической, а в других условиях - химической. Очень часто физическая адсорбция предшествует химической адсорбтив, адсорбированный под действием физических сил, затем связывается с

сорбь, асорбенто.
Физическ.
признакам. Физич.
Теплота физи-

оской адсорбции составляет обычно всего 4-10 кДж/моль и соизмерима с теногой конденсации. Теплота химической адсорбции может достигать 400 Дж/моль, т.е. имсет порядок теплот химических реакций. Химическая адсорбия обычно необратима.

Особенно характерно различное действие температуры на физическую и **Мимическую** адсорбцию. Повышенная температура уменьшает физическую ад**горб**цию и, наоборот, способствует хемосорбции. В последнем случае это объвсияется тем, что хемосорбция является химическим процессом, обычно тре**бующ**им значительной энергии активации. Именно поэтому хемосорбция, как **пр**пвило, является активированной адсорбцией.

Поскольку химическую адсорбцию обусловливают химические силы, деворбция протекает с большим трудом и почти всегда вместо адсорбированного вещества десорбируется другое. По существу десорбция осуществляется здесь не за счет ухода молекулы с поверхности адсорбента, а в результате разложения образовавшееся при хемосорбции поверхностного соединения. Хемосорбция, нак и химическая реакция, вполне специфична, т.е. с адсорбентом могут взаимодействовать лишь определенные адсорбтивы. Существенно, что энергия активации возрастает с повышением степени покрытия поверхности хемосорбированными молекулами. Это можно объяснить лишь существованием активных центров с различными энергиями активации.

Если химическая адсорбция обратима, зависимость количества адсорбижинанного вещества от гемпературы может приобретать довольно сложный характер.

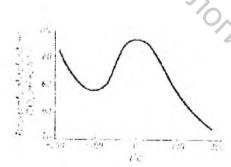


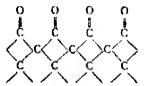
Рис. 11.1 Изобара адсорбции СО палладием.

На рис. 11.1 показана изобара адсорбции СО палладием. При низких температурах наблюдается только физическая адсорбция, которая быстро падает с повышением температуры. Однако при достижении определенной температуры ступает в действие активированная адсорбция, и количество адсорбированнопо вещества начинает возрастать при увеличении температуры.

При этом практически протекает только хемосорбция, а физическая адшрбция становится очень незначительной. В области высоких температур навлюдается вновь уменьшение количества адсорбированного вещества в результите его разложения.

Типичным примером хемосорбции может служить адсорбция кислором на угле. На поверхности угля имеются, очевидно, атомы углерода со свобоже ными валентностями, что можно представить схематически так:

Благодаря пель адсорбироваться кислород: Благодаря ненасыщенности атомов углерода на поверхности угля може! OCKA14



При попытке десорбировать адсорбтив путем нагревания с поверхности удаляется не кислород, а окислы углерода. Это указывает на то, что связь меж ду атомами кислорода и углерода прочнее, чем связь между атомами углерода

Образующиеся при химической адсорбции мономолекулярные слои по вых соединений – поверхностные соединения, как их назвал Н.А. Шилов, непь зя рассматривать как новую фазу, новое вещество. В самом деле, между адсор бированными молекулами адсорбтива и атомами (молекулами) адсорбента воз никает химическая связь, но в то же время поверхностные атомы адсорбения сохраняют связь с остальными его атомами. Энергия образования химической связи между молекулами адсорбтива и адсорбента, очевидно, недостаточна дин отрыва поверхностных атомов адсорбента от кристаллической решетки. При подводе энергии извне, например, при повышении температуры, такой отрыш может наступить, в результате чего поверхностная реакция превращается и обычную гетерогенную реакцию и образуется новая фаза.

Интересно, что теплота поверхностных реакций обычно значительно больше, чем теплота образования химического соединения. Так, теплота ад сорбции кислорода на угле примерно в два раза больше теплоты сгорания твердого углерода.

Как физическая, так и химическая адсорбция играют огромную роль в гетерогенном катализе, так как на поверхности катализатора молекулы адсорбти ва реагируют друг с другом гораздо быстрее. Разные исследователи высказыва ли различные мнения о причине этого явления. Адсорбент, сгущая и ориенти руя на своей поверхности молекулы участвующих в реакции компонентов, способствует тем самым протеканию реакции, в конечном счете сам в нее не вступая. Ускорение реакции на поверхности адсорбента (катализатора) может ян ляться результатом и того, что поверхностные силы обусловливают диссоциацию молекул адсорбтива на более реакционноспособные атомы или, по крайней мере, вызывают ослабление связи между атомами молекулы. Роль адсорбции и Птерогенном катализе подробно рассматривается в специальных курсах физи**мекой** химии газовых реакций и катализа.

#### 11.5. Теплота адсорбции

Как уже было указано, физическая адсорбция является экзотермическим процессом. Количество тепла, выделяющегося при адсорбции, можно измерить помощью либо изотермического, либо адиабатического калориметра. При использовании изотермического калориметра выделившаяся теплота адсорбции виределяется, например, по количеству льда, превратившегося в воду. Темпеватура системы при этом остается постоянной, и теплота расходуется исключипльно на фазовое превращение. При использовании адиабатического калориметра количество выделившегося тепла определяется по повышению температуры в калориметре. Следует заметить, что экспериментально определенные с помощью калориметра значения теплоты адсорбции часто недостаточно точны. Причина этого заключается в том, что адсорбция, а следовательно, и выделение типа растягиваются на очень длительный промежуток времени. Последнее неизбежно приводит к потерям тепла.

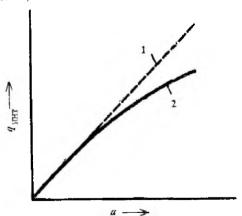
Различают два способа выражения теплоты адсорбции - интегральную и лициференциальную. Рассмотрим эти два понятия несколько подробнее.

Интегральная теплота адсорбции qинт представляет собой общее количество выделившегося при адсорбции тепла, отнесенное к 1 г адсорбента. Оче-∎идно

$$q_{\mathit{UHT}} = \frac{Q}{m} \tag{11.1}$$

*m* Q – общее количество выделившегося тепла, кал; Тле

т – масса адсорбента, г.



CKM4 KHMBOOCHTON Рис. 11.2. Зависимость интегральной теплоты адсорбции quitt от количества адсорбированного вещества а:

- 1 при условии пропорциональности  $q_{\text{ИПТ}}$  величине a;
- 2 экспериментально полученная зависимость.

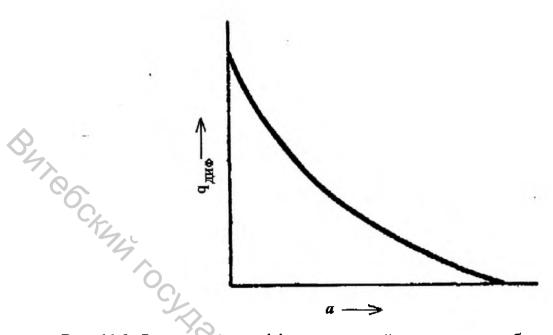


Рис. 11.3. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции qинт от количи ства адсорбированного вещества а.

На первый взгляд может показаться, что теплота qинт должна быть прямо пропорциональна количеству адсорбированного вещества а. Однако на самом деле этого нет (рис. 11.2). Это объясняется тем, что в начале процесса газ ид сорбируется на наиболее активных центрах с максимальным тепловым эффекс том, а в конце процесса вступают в действие менее активные центры, при пл сорбции на которых выделяется сравнительно мало тепла.

Дифференциальная теплота адсорбции. Допустим, что к данному моменту адсорбировалось на поверхности адсорбента п молей адсорбтива и при этом выделилось О калорий тепла. Допустим далее, что после этого адсорбировалось при той же температуре еще дополнительно dn молей адсорбтива и выделилось dQ калорий тепла. Дифференциальная теплота адсорбции q<sub>инт</sub> пред ставляет собой отношение этого дополнительно выделившегося тепла к дополнительно адсорбированному количеству адсорбтива т. е.

$$q_{\mathcal{M}\Phi} = \frac{dQ}{dn} \tag{11.2}$$

COCHTO Иными словами, дифференциальной теплотой адсорбции называется теп ло, выделившееся при дополнительной адсорбции малого количества адсорбти ва и пересчитанное на 1 его моль. Единицами измерения дифференциальной теплоты адсорбции в соответствии с уравнением (11.2) являются кДж/моль (адсорбтива).

Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции от количества адсорвированного вещества можно схематически выразить графиком, изображенным ни рис. 11.3. Дифференциальная теплота адсорбции уменьшается в ходе пронесса вследствие того, что молекулы адсорбтива, по мере насыщения наиболее активных центров, адсорбируются все менее и менее активными участками померхности.

Исследование теплот адсорбции различных газов разными поверхностями энесло большой вклад как в понимание природы адсорбционных процессов и вилсиий гетерогенного катализа, так и в решение ряда практических задач, например при подборе катализаторов.

#### 11.6. Скорость адсорбции

Скорость физической адсорбции на непористых адсорбентах обычно вссьма велика, и поэтому часто ее измерить очень сложно. Во многих случаях адсорбционное равновесие достигается за 10-20 с, причем 90-95 % адсорбтива связываются адсорбентом уже за 1-2 с. Практически принимают, что скорость адсорбции определяется скоростью, с которой адсорбтив достигает поверхности адсорбента, т.е. скоростью диффузии.

Причину наблюдающейся иногда замедленной физической адсорбции следует искать в строении адсорбента. Адсорбенты часто являются пористыми, и проникновение молекул адсорбтива в поры требует иногда длительного времени. Иногда причина замедленной адсорбции заключается в том, что физическая адсорбция сопровождается хемосорбцией, требующей более длительного времени. Наконец, причиной замедленной адсорбции может быть присутствие на поверхности адсорбента адсорбированного воздуха или паров воды.

Типичные кинетические кривые адсорбции изображены на рис. 11.4. Форма этих кривых имеет то же объяснение, что и форма изотермы адсорбции. Вначале величина адсорбции практически пропорциональна времени, так как поверхность адсорбента свободна от адсорбтива. После установления равновесия адсорбции последняя перестает зависеть от времени и соответствующие участки кривых идут почти параллельно оси времени.

Уравнение скорости адсорбции обычно имеет вид:

$$\frac{da}{d\tau} = k \cdot \left( a_{PABH} - a_{\tau} \right), \tag{11.3}$$

где  $a_{PABH}$  — количество адсорбированного вещества, отвечающее адсорбию онному равновесию при данных условиях;

 $a_{r}$  — количество вещества, адсорбированного ко времени т; k — константа уравнения.

Физический смысл этого уравнения вполне понятен: чем ближе системи равновесию или чем больше насыщенность поверхности, характеризуемия множителем  $(a_{PABH}-a_{\tau})$ , тем медленнее идет адсорбция. Константа k зависи от размера адсорбирующей поверхности и от коэффициента диффузии адсорбтива.

Иногда в качестве уравнения скорости адсорбции принимают парабони ческое уравнение, напоминающее по виду уравнение Фрейндлиха:

$$a = k \cdot \tau^{\frac{1}{n}} \tag{11.4}$$

Недостатки этого уравнения те же, что и уравнение Фрейндлиха.

Экспериментально скорость адсорбции исследуют либо путем определения в намеченные моменты времени количества газа, оставшегося в системиеще не адсорбированным, либо по привесу адсорбента. Особенно широков применение для исследования кинетики адсорбции получили весы Мак-Бепа представляющие собой миниатюрную чашечку, подвешенную на очень чупст вительной пружинке. На чашечку кладут кусочек адсорбента и пружинку вместе с чашечкой помещают в сосуд с адсорбтивом. В результате адсорбции масси этого кусочка возрастает, и растяжение пружинки соответственно уполичивается. По растяжению заранее откалиброванной пружинки во времени можно судить о кинетике адсорбции количества адсорбированного вещества.

Интересно влияние температуры на скорость адсорбции. С повышением температуры скорость адсорбции возрастает, так как нагревание всегда способ ствует ускорению установления равновесия в системе. С другой стороны, при повышении температуры адсорбция, отвечающая равновесному состоянию, па дает. Таким образом, кинетические кривые адсорбции при разных температурых должны пересекать друг друга, как это и показано на рис. 11.4.

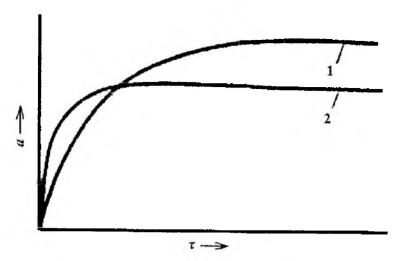


Рис. 11.4. Зависимость количества адсорбированного вещества от време-**Ни** адсорбции τ при различных температурах:

- 1 кривая, отвечающая температуре Т<sub>1</sub>;
- 2 кривая, отвечающая температуре  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ).

Температурный коэффициент скорости физической адсорбции невелик. Это связано с тем, что энергия активации физической адсорбции близка к нулю, и ускорение адсорбции с повышением температуры обусловлено, главным образом, только увеличением скорости подвода адсорбтива к поверхности адсорфита в результате роста скорости диффузии. При хемосорбции температурный коэффициент скорости адсорбции имеет тот же порядок, что и при химических процессах, так как энергия активации хемосорбции достаточно велика и температура значительно ускоряет химическое взаимодействие.

## 11.7. Влияние на адсорбцию свойств адсорбента и адсорбтива. Динамическая адсорбция. Адсорбция из смеси газов

Влияние свойств адсорбента. Как следует из рассмотренных теорий аднорбции, на способность того или иного адсорбента адсорбировать газы сильно минет его пористость, а также его физическое состояние. Аморфные адсорбенты обычно гораздо лучше адсорбируют газ, чем кристаллические. Это объясняются, очевидно, тем, что поверхность аморфного адсорбента шероховата, в то время как поверхность кристалла, за исключением ребер и углов, гладкая.

Непористые адсорбенты, получаемые в результате химических реакций в растворе и последующего осаждения (например, сульфат бария), а также путем размельчения твердых тел, обладают обычно сравнительно небольшой удельной поверхностью (1-10 м²/г) и поэтому имеют довольно ограниченное примение. Более высокодисперсные адсорбенты с непористыми частицами можно получить при неполном сгорании органических соединений (углеродные, или

черные сажи) или кремнийорганических соединений (белые сажи), а также результате гидролиза галогенидов кремния (SiCl<sub>4</sub>, SiF<sub>4</sub>) в парах воды (аэроси лы). Получаемые порошки с удельной поверхностью порядка сотен м<sup>2</sup>/г применяют в качестве наполнителей полимеров, лаков и смазок.

В качестве поглотителей, осущителей, катализаторов или носителей катализаторов или выше порошка, а в форме достаточно механически прочных гранул или таблеток. Это обеспечина ет значительные удобства при их применении (отсутствие пыления) и умень шает сопротивление потоку газа или жидкости, из которого проводится ал сорбция.

В качестве тонкопористых адсорбентов наиболее часто применяют дравесный уголь, животный (костный) уголь, силикагель, различные природные силикаты, алюмогель и алюмосиликагель. Из древесных углей для адсорбщи применяют уголь, полученный из твердых древесных пород, так как уголь, полученный из мягких пород, например из сосновой древесины, весьма непрочен и легко рассыпается. Лучшие сорта угля для адсорбции получают из скорлуны кокосовых орехов и абрикосовых косточек. Кроме того, для адсорбции обычно применяется активный уголь.

Обычный уголь (уголь-сырец) имеет сравнительно небольшую адсорбию онную способность, так как его удельная поверхность сравнительно невелика и поры в значительной степени заполнены смолами и продуктами неполного сторания, образующимися при получении угля. Активирование угля заключается в термической обработке, в результате которой его удельная поверхность увели чивается, при этом продукты неполного сгорания частично сгорают, частично улетучиваются. Термическую обработку угля, во избежание больших потерь в результате сгорания, проводят в атмосфере водяного пара или двуокиси углерода (при 750-950 °C). Содержащиеся в угле органические вещества, а частично и сам уголь, реагируют с водяным паром и двуокисью углерода с образованием СО и Н<sub>2</sub>. Поскольку эти процессы эндотермические, активирование в атмосфере пара или двуокиси углерода легко остановить в тот момент, когда сгорят не нужные органические вещества и не будет еще затронута основная часть угля удельная поверхность активного угля колеблется в пределах от 300 до 1000 м²/г, а диаметр микропор – от 30 до 90 Å.

Уголь как адсорбент применяется для заполнения противогазов, рекуще рации растворителей, рафинирования сахара, обесцвечивания многих жидко стей, очистки воздуха в промышленных предприятиях, а также используется и медицине. Адсорбцию активным углем не следует смешивать с активированной адсорбцией.

Другим адсорбентом, часто применяющимся на практике, является силивгель — гидратированная двуокись кремния, приготовленная в виде очень поистого тела или порошка. Силикагель обычно получают, вводя раствор силивта натрия при сильном перемешивании в 5-10 %-ный раствор хлористоводоодной кислоты. Образовавшийся пористый силикагель измельчают и промывют водой. Затем кусочки силикагеля сушат при температуре около 500 °С,
пробят до частиц нужных размеров и для удаления пыли отсеивают. Удельная
поперхность приготовленного таким образом силикагеля составляет 400100 м<sup>2</sup>/г. Капилляры силикагеля несколько шире, чем капилляры активного угвта, и более однородны по размерам.

Силикагель отличается от угля меньшей адсорбционной способностью при очень низких давлениях и способностью избирательно поглощать пары воды. Поэтому его обычно применяют для осущки газов.

В последнее время широкое применение в качестве адсорбентов получили молекулярные сита. Примером таких сит являются цеолиты, кристаллы которых построены из чередующихся кремне- и алюмокислородных тетраэдров и содержат поры с диаметром от 4 до 7,5 Å в зависимости от типа цеолита. Рыхлые пространственные решетки цеолитов способны поглощать и удерживать достаточно малые молекулы, в то время как большие молекулы в эти решетки прошикнуть не могут. На этом и основано молекулярно-ситовое действие цеолитов, используемых для осушки, разделения смесей паров и выделения растворенного вещества из растворов. В частности, осушка органических растворителей с помощью цеолитов основана на том, что молекулы воды (диаметр 2,75 Å) легко проникают в узкие поры кристаллов цеолита, в то время как большие по размерам молскулы растворителя в такие поры не понадают.

Существенным преимуществом пористых кристаллов является высокая иднородность их пор по размерам.

Влияние свойств адсорбтива. Как уже было указано, Соссюр установил, что газ адсорбируется тем лучше, чем легче он сжижается, чем выше его критическая температура. Позднее было установлено, что адсорбция газа тем больше, чем выше температура кипения вещества. Установлена гакже связымежду адсорбцией и теплотой испарения газа. Наконец, Аррениус нашел, что количество адсорбированного газа увеличивается с возрастанием константы а в известном уравнении Ван-дер-Ваальса.

В табл. 11.1 приведены данные, характеризующие связь между адсорбци-

Таблица 11.1 – Зависимость адсорбции газов на древесном угле от их физических свойств

Газ	Мол. вес	Температура кипения, К	Критическая температура, К	Объём газа (в см') адсорированного 1 г угля при 15 °С	
$SO_2$	64	263	430	379,7	
NH <sub>3</sub>	17	240	405	180,9	
$N_2O$	44	183	309	54,2	
$C_2H_2$	26	189	308	48,9	
CO <sub>2</sub>	44	195	242	47,6	
co	28	81	134	9,3	
$N_2$	28	77	126	8,0	
$H_2$	2	20	33	4,7	

Из приведенных в табл. 11.1 данных видно, что температура кипении критическая температура вещества, а также адсорбция связаны друг с другом Так как температура кипения составляет обычно 2/3 от критической, то, естественно, что адсорбция, возрастающая с ростом критической температуры, долж на увеличиваться и с возрастанием температуры кипения. Связь между физическими свойствами газов и адсорбцией вполне объяснима, так как силы, действующие при сжижении газов и их адсорбции, близки по своей природе.

Связь между адсорбцией и указанными физическими свойствами гатов обнаруживается только при физической адсорбции. При хемосорбции, в  $1^{30}$  зультате ее специфичности, подобная связь обычно отсутствует.

Динамическая адсорбция. Все, что говорилось ранее об адсорбции. от носилось к случаю, когда адсорбция протекает в статических условиях, т.е. когда адсорбент адсорбирует молекулы из одного и того же объема газа вплоть до установления адсорбционного равновесия. Однако на практике большое значение имеет динамическая адсорбция, когда адсорбирующийся газ или смесь сто с воздухом пропускают через слой адсорбента. Такие условия имеют место при работе установок, на которых проводится рекуперация паров растворителей посмеси с воздухом, при работе противогаза и т.д.

Динамическая активность адсорбента существенно отличается от его статической активности. Статическая адсорбционная активность при данной тем пературе и концентрации газа определяется количеством адсорбтива, погло щенного единицей массы адсорбента при установлении равновесия. Динамическая активность адсорбента характеризуется длительностью пропускания тазы или его смеси с воздухом через слой адсорбента до момента обнаружения пер

вых следов газа за слоем адсорбента. Эта величина зависит как от статической активности адсорбента, так и от других факторов, а именно от соотношения между толщиной и площадью слоя адсорбента, диаметра зерен адсорбента, концентрации газа и скорости его протекания. Поэтому динамическую адсорбцию можно характеризовать только временем, протекающим до проскока газа через слой адсорбента при данных условиях процесса, и нельзя характеризовать количеством газа, адсорбированным единицей массы или объема адсорбента.

Адсорбция газов из их смесей. Адсорбция газов из их смесей имеет большое практическое значение, так как условия, при которых адсорбент окружен атмосферой одного какого-нибудь газа, на практике встречаются крайне редко. С адсорбцией газов из их смесей с воздухом приходится иметь дело при рекуперации растворителей, при кондиционировании воздуха, при очистке двуокиси углерода, водорода, аммиака.

При адсорбции из газовой смеси каждый отдельный газ адсорбируется всегда в меньшем количестве, чем если бы происходила адсорбция одного этого газа. При этом, чем лучше газ адсорбируется, тем лучше адсорбируется он и из смеси. Опыт показывает, что адсорбция одного газа может настолько превосходить адсорбцию другого, смешанного с ним газа, что адсорбция второго газа практически не происходит. В частности, это наблюдается при адсорбции углем из воздуха паров органических растворителей, когда влияние воздуха на адсорбцию паров растворителей ничтожно.

В заключение отметим, что, применяя адсорбент, никогда не следует забывать, что он мог ранее адсорбировать на себе тот или иной газ. То, что мы принимаем за адсорбцию, часто является лишь вытеснением с поверхности адсорбента другого газа

#### 11.8. Зависимость адсорбции газа от температуры и давления

Адсорбцию можно характеризовать:

- 1. Зависимостью количества адсорбированного вещества а от равновесного давления (концентрации) при постоянной температуре. Графики зависимостей a = f(P) или C) называются <u>изотермами адсорбции</u>.
- 2. Зависимостью а от температуры при постоянных равновесных давлениях или концентрациях. Графики зависимостей a = f(T), если P = const называются <u>изобарами</u>, а если C = const <u>изопикнами адсорбции</u>.
- 3. Зависимостью равновесного давления (концентрации) от температуры при постоянном количестве адсорбированного вещества а. Подобного типа зависимости называются <u>изостерами</u> адсорбции.

При увеличении температуры физическая адсорбция за счет усиления десорбции обычно уменьшается (рис.11.5), количественно это выражается (в изотермических условиях) уравнением, аналогичным уравнению Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{DH_a}{R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2},$$
(11.5)

где:  $\Delta H_a$  — дифференциальная мольная обратимая изотермическая теплота адсорбции.

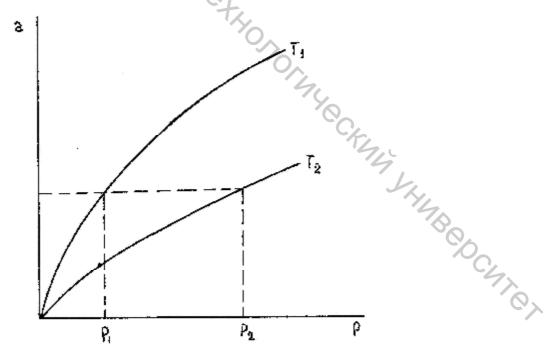


Рис. 11.5. Зависимость адсорбции газа на твердой поверхности от равновесного давления P при различных температурах,  $T_2 > T_1$ .

Для химической адсорбции тоже характерно монотонное уменьшение адсорбции с ростом температуры вследствие возрастания беспорядка и выравнивания концентраций в объеме и в поверхностном слое. Однако изобары физической и химической адсорбции лежат на разных уровнях (рис. 11.6). При малых температурах скорость хемосорбции мала и процесс идет по кривой 1 как физическая адсорбция. С ростом температуры процесс переходит на изобару хемосорбции (активированная адсорбция) — кривая 2. Таким образам, для реального процесса может обнаружиться участок, где адсорбция возрастает с увеличением температуры.



Рис. 11.6. Изобары адсорбции газа на твердом веществе: 1 — физическая, 2 — химическая адсорбция.

# 11.9. Основы теории мономолекулярной адсорбции. Уравнение Лэнгмюра (твердое тело-газ)

Одной из наиболее широко применяющихся до настоящего времени теорий, удовлетворительно объясняющей многие экспериментальные результаты, является теория молекулярной адсорбции Лэнгмюра.

Исходное положение рассматриваемой теории – адсорбционный слой на границе твердое тело (жидкость) – газ является мономолекулярным.

При разработке своей теории Лэнгмюр исходил из следующих положений.

- 1. Адсорбция идет на «активных» центрах, т.е. на отдельных точках поверхности выступах, местах ненасыщенности связей, т.е. является локализованной.
- 2. Энергия адсорбции всех молекул одинакова.
- 3. Адсорбировав одну молекулу, «активный» центр перестает быть активным (концепция монослоя).
- 4. Взаимодействием между молекулами адсорбата можно пренебречь.
- 5. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами в

течение определенного промежутка времени. Процесс адсорбции по Лэнгмюру можно представить в виде схемы:

Газ + Активный центр →¾® адсорбционный комплекс.

Положения теории мономолекулярной адсорбции позволили Лэнгмюру вывести следующее уравнение: B47266CK

$$\mathbf{a} = \mathbf{a_m} \times \frac{\mathbf{K} \times \mathbf{P}}{1 + \mathbf{K} \times \mathbf{P}},\tag{11.6}$$

где: а – поверхностная концентрация адсорбтива,

Р – равновесное давление газа,

К – константа адсорбционного равновесия,

 $\mathbf{a}_{\mathbf{m}}$  – поверхностная концентрация адсорбтива при заполнении им всех активных центров.

Поскольку значения  $\alpha$  и a (моль/кг) находятся в прямой зависимости друг от друга через удельную поверхность и объема газообразного адсорбата V, уравнение Лэнгмюра можно представить в виде:

$$\mathbf{a} = \mathbf{a_m} \times \frac{\mathbf{K} \times \mathbf{P}}{\mathbf{1} + \mathbf{K} \times \mathbf{P}},$$

$$\mathbf{V} = \mathbf{V_m} \cdot \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{P}}{\mathbf{1} + \mathbf{K} \cdot \mathbf{P}}.$$
(11.7)

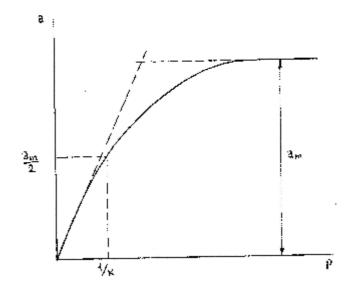
$$\mathbf{V} = \mathbf{V_m} \cdot \frac{\mathbf{K} \cdot \mathbf{P}}{1 + \mathbf{K} \cdot \mathbf{P}} \tag{11.8}$$

где: V — объём газообразного адсорбата;

 $V_{\scriptscriptstyle m}$  – объём газообразного адсорбата при заполнении им всех активных центров.

Уравнение адсорбции Лэнгмюра хорошо описывает изотерму адсорбции при малых и больших значениях давлений.

При малых давлениях, т.е. при KP << 1,  $a = a_m \cdot KP$ , и адсорбция прямо пропорциональна равновесному давлению газа. Этот случай соответствует начальному, почти прямолинейному участку изотермы (рис. 11.7).



Byro6ckh4, Рис. 11.7. Изотерма адсорбции Лэнгмюра.

больших давлениях КР >> 1, a =адсорбированного вещества перестает зависеть от давления (прямолинейный участок изотермы на рис., параллельный оси абсцисс).

Для графического решения уравнения Лэнгмюра обычно линеаризируют:

$$\frac{1}{a} = \frac{1 + K \times P}{a_{\mathbf{m}} \times K \times P} = \frac{1}{a_{\mathbf{m}} \times K \times P} + \frac{1}{a_{\mathbf{m}}},$$

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_{\mathbf{m}} \times K} + \frac{P}{a_{\mathbf{m}}}.$$
(11.9)

Полученное уравнение (11.5) есть уравнение прямой в координатах Р/а-Р (рис.), причем тангенс угла наклона её равен 1/a<sub>m</sub>, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — 1/a<sub>m</sub> К. Найдя по графику эти значения, легко вычислить константу THABOOM TON адсорбционного равновесия К.

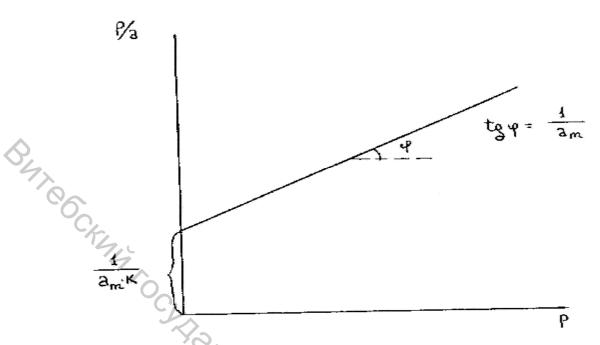


Рис. 11.8. Решение уравнения Лэнгмюра в координатах, преобразующих его в уравнение прямой линии.

Зная максимальную поверхностную концентрацию  $\alpha_m$  (моль/м²), можно рассчитать площадь поперечного сечения молекулы адсорбтива  $S_0$  и длину его молекулы l, что позволяет идентифицировать неизвестный адсорбтив:

$$S_0 = \frac{1}{a_m \times N_A}$$
,  $l = \frac{a_m \times M}{r}$ . (11.10) ть адсорбента рассчитывается по формуле:  $S = S_0 \times N = a_m \times N_A \times S_0$ , (11.11) бтива, асса, о, дсорбтива на 1 кг адсорбента.

Удельная поверхность адсорбента рассчитывается по формуле:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S_0} \times \mathbf{N} = \mathbf{a_m} \times \mathbf{N_A} \times \mathbf{S_0}, \tag{11.11}$$

где:  $\rho$  – плотность адсорбтива,

М – его молярная масса,

N<sub>A</sub> – число Авогадро,

N – число молекул адсорбтива на 1 кг адсорбента.

## 11.10. Эмпирическое уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха

как уже отмечалось, область применения уравнения Лэнгмюра ограниченна, Фрейндлих для аналитического выражения адсорбции предложил следующее уравнение:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{X}}{\mathbf{m}} = \mathbf{K} \times \mathbf{P}^{1/\mathbf{n}} \tag{11.12}$$

или для адсорбции из растворов:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{X}}{\mathbf{m}} = \mathbf{K} \times \mathbf{C}^{1/n}, \tag{11.13}$$

где: х – количество адсорбировавшегося вещества,

т – масса адсорбента,

Р (С) – равновесное давление (концентрация) адсорбтива,

К и n – константы.

Физический смысл K в этих уравнениях в том, что она представляет адсорбцию при P=1 атм или C=1 моль/л, т.е. определяется природой адсорбента и адсорбтива. Величина 1/n характеризует степень приближения изотермы к прямой.

Константы уравнения Фрейндлиха находятся графически по изотерме, построенной в логарифмических координатах (рис.):

$$\lg a = \lg K + \frac{1}{n} \times \lg P. \tag{11.14}$$

Рис. 11.9. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах.

Уравнение Фрейнлиха пригодно для оценки адсорбции только для средних давлений (концентраций).

## 11.11. Уравнение изотермы полимолекулярнай адсорбции. Основы теории БЭТ

Наряду с изотермами лэнгмюровской адсорбции часто встречаются изотермы S-образного типа, не имеющие участка насыщения и с линейным участком в области средних давлений (рис.).

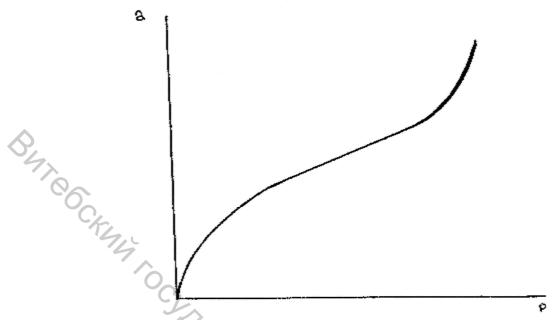


Рис. 11.10. Изотерма полимолекулярной адсорбции.

Первая удачная попытка количественного описания изотерм различных типов с помощью одного уравнения была осуществлена Брунауэром, Эмметом и Тэллером (теория БЭТ).

Основными положениями этой теории являются:

- 1) адсорбция многослойная;
- 2) первый слой адсорбата образуется на активных центрах адсорбента в результате ван-дер-ваальсовых взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом;
- 3) последующие слои адсорбата образуются за счет взаимодействия молекул адсорбтива с молекулами адсорбата предыдущего слоя.

Уравнение изотермы адсорбции по теории БЭТ имеет вид:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{a_m} \cdot \mathbf{C} \cdot \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{P_0}}}{\left(1 - \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{P_0}}\right) \cdot \left[1 + (\mathbf{C} - \mathbf{1}) \cdot \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{P_0}}\right]},$$
(11.15)

где: С – константа адсорбционного равновесия, равная  $\exp \stackrel{\circ}{\hat{\mathbf{e}}} \frac{\mathbf{D} H_a - \mathbf{D} H_L}{\mathbf{R} T} \stackrel{\circ}{\mathbf{u}}$ ,

 $P_0$  – давление насыщенного пара при данной температуре;

 $\Delta H_a$  – теплота адсорбции;

 $\Delta H_L$  – теплота объемной конденсации.

Остальные обозначения те же, что в уравнении Лэнгмюра.

В линейном виде уравнение адсорбции БЭТ имеет вид:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{\underset{\stackrel{\leftarrow}{e}}{a \times_{\stackrel{\leftarrow}{C}} 1 - \frac{P \ddot{0}}{P_0 \ddot{\theta}}}} = \frac{1}{a_m \times C} + \frac{C - 1}{a_m \times C} \times \frac{P}{P_0}.$$
(11.16)

При малых относительных давлениях ( $P/P_0 << 1$ ) уравнение (11.15) превращается в уравнение, аналогичное лэнгмюровскому.

По теории БЭТ, так же как и по теории Лэнгмюра, можно найти удельную поверхность адсорбента по уравнению (11.11).

Несмотря на ряд недостатков, теория БЭТ является в настоящее время лучшей теорией, описывающей адсорбцию.

## 11.12. Адсорбция паров пористыми адсорбентами. Капиллярная конденсация

<u>Капиллярная конденсация</u> имеет место на мезопористых адсорбентах, у которых размеры пор от 1,5 до 100-200 нм и  $S_{yд.} = 10\text{-}500 \text{ м}^2/\Gamma$ . Пары адсорбтива конденсируются в таких порах при давлениях, меньших давления насыщенного пара над плоской поверхностью вследствие образования в капиллярах вогнутых менисков.

При адсорбции, сопровождающейся капиллярной конденсацией, наблюдается несовпадение изотерм адсорбции (кривая ВЕД, рис.) и десорбции (кривая ДСВ на том же рисунке). Это явление называется <u>гистерезисом</u>.

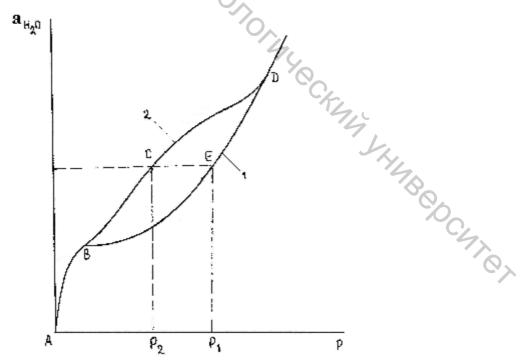


Рис. 11.11. Гистерезис при капиллярной конденсации (1 – кривая адсорбции, 2 – кривая десорбции).

Рассмотрим адсорбцию силикагелем паров воды (рис 11.11), который часто применяется для обезвоживания различных материалов. Изотерма адсорбции обратима только на участке AB.

От точки В изотерма становится необратимой — одной и той же массе воды m при поглощении отвечает давление пара  $P_1$ , a при обезвоживании —  $P_2$ , причем  $P_1 > P_2$ . Объясняется это тем, что на участке ВЕД происходит капиллярная конденсация, а на ВСД — испарение воды из капилляров.

Воздух, адсорбированный сухими стенками капилляров, препятствует их смачиванию, при оводнении силикагеля вследствие этого мениски жидкости, заполняющей капилляры в первом случае, менее вогнуты, чем во втором (при испарении), и давление пара, отвечающее одному и тому же количеству поглощенной силикагелем жидкости, при оводнении будет больше, чем при обезвоживании.

Кривые ВСД и ВЕД имеют определенный наклон к оси давлений. Это объясняется тем, что сначала происходит заполнение узких капилляров (при малых давлениях), в то время как заполнение широких капилляров требует более высоких давлений. Испарение воды из капилляров идет в обратной последовательности.

На явлении капиллярной конденсации основана рекуперация (восстановление в производство) летучих растворителей, применяющихся в различных технологических процессах.

#### 11.13. Типы адсорбентов и их характеристика

Одной из важнейших характеристик адсорбентов является их пористость.

Пористые адсорбенты состоят из зерен с внутренней пористостью либо представляют пространственные сетки, пронизанные сплошными тонкими порами. Для пористых зерен характерно существование структуры двух порядков: макро- (поры между зернами) и микроструктуры (поры внутри зерен). Эти представления положены в основу классификации адсорбентов (табл.), которая весьма условна, т.к., в принципе, все адсорбенты являются пористыми.

Следует отметить, что важнейшей количественной характеристикой адсорбента, определяющей его сорбционную способность, является удельная поверхность адсорбента  $S_0$ .

Типы адсорбентов и их характеристики

Таблица 11.2

Тип частиц	$S_0$ , $M^2/\Gamma$	Дисперсность и структура	Представители	
Непористы е	1-10	Грубодисперсные (макропористые структуры)	Оксиды, соли	
	$10^2$	Высокодисперсные (микропористые структуры)	Графитированная сажа, белая сажа, аэросил	

Пористые	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>	Корпускулярные	Силикагель, алюмогель	
		Губчатые	Активированный уголь, пористые	
			стекла	
		Кристаллические	Цеолиты	

Пористые сорбенты, в свою очередь, классифицируются по пористости. Для сорбентов, имеющих <u>микропоры</u> с радиусом меньше 0,6-0,7 нм, характерно объемное заполнение адсорбционного пространства:

Супермикропоры -0.6-0.7 < r < 1.5-1.6 нм - переходная область.

 $\underline{\text{Мезопоры}}$  — 1,5-1,6 < r < 100-200 нм — образование последовательных адсорбционных слоев, завершающееся заполнением пор за счет капиллярной конденсации.

<u>Макропоры</u> r > 100-200 нм – поры не могут заполняться за счет капиллярной конденсации.

Адсорбция газов и паров из их смесей имеет большое практическое значение. Так, с адсорбцией газов из их смесей с воздухом приходится иметь дело при рекуперации летучих растворителей, при кондиционировании воздуха, при очистке диоксида углерода, водорода, аммиака, других газов. На адсорбции газов на твердом адсорбенте основано действие противогаза.

## 11.14 Адсорбция на границе жидкость-газ. Поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества

Как уже отмечалось в главе 10, вещества, способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз, могут существенно влиять на поверхностное натяжение. Если растворенное вещество способно концентрироваться на границе жидкость-воздух (Гиббсовская адсорбция  $\Gamma > 0$ ), то такое вещество относят к поверхностно-активным (ПАВ). Если растворенное вещество стремится с поверхности в объем жидкости ( $\Gamma < 0$ ), то такое вещество называют поверхностно-инактивным (ПИАВ).

ПАВ поверхностное меньше, должны иметь натяжение чем поверхностное растворителя накопление ПАВ натяжение (иначе поверхностном слое не будет приводить к уменьшению поверхностной энергии и станет термодинамически невыгодным), обладать сравнительно малой растворимостью, т.к. в противном случае они будут уходить внутрь раствора. Взаимодействие между молекулами ПАВ и растворителя всегда должно быть молекулами меньше, чем между растворителя, по этой причине молекулы ПАВ будут довольно интенсивно «выталкиваться» на поверхность и Г будет больше нуля. В результате накопления на поверхности таких свободновзаимодействующих молекул межмолекулярное взаимодействие в поверхностном слое уменьшается, и поверхностное натяжение падает.

Характерной особенностью строения молекул ПАВ является их

дифильность, т.е. они имеют в своем составе полярную группу и неполярный углеводородный радикал. Хорошо гидратирующаяся полярная группа обусловливает сродство ПАВ к воде (или другому полярному растворителю), а гидрофобный углеродный радикал является причиной пониженной растворимости и меньшего собственного поверхностного натяжения.

Поверхностно-активными веществами относительно воды являются жирные кислоты, мыла, спирты, амины и т.п.

Поверхностно-инактивные вещества обладают поверхностным натяжением большим, чем поверхностное натяжение растворителя. Концентрирование таких веществ в поверхностном слое энергетически невыгодно, и они стремятся уйти в объем раствора. Поверхностно-инактивны по отношению к воде все неорганические электролиты.

График зависимости поверхностного натяжения при изменении концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называется изотермой поверхностного натяжения (рис. 11.12).

При повышении концентрации ПАВ изотерма круто падает. Это означает, что вначале, когда поверхность ещё свободна от ПАВ, его небольшие количества почти полностью уходят на поверхность. Средний участок соответствует состоянию системы, когда значительная часть поверхности уже занята молекулами ПАВ, что снижает его дальнейшую адсорбцию на поверхности. При больших концентрациях вся поверхность уже занята молекулами ПАВ, дальнейшая адсорбция невозможна и поверхностное натяжение практически не зависит от концентрации. При этом на поверхности жидкости образуется сплошной мономолекулярный слой из молекул ПАВ.

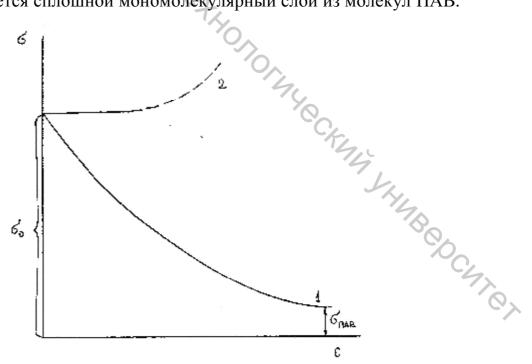


Рис. 11.12. Изотерма поверхностного натяжения:

- 1 для раствора ПАВ,
- 2 для раствора ПИАВ.

При повышении концентрации поверхностно-инактивных веществ (ПИАВ), благодаря их большому поверхностному натяжению и хорошей растворимости, они уходят в объем.

#### 11.15. Уравнение Гиббса. Поверхностная активность

Связь между избытком адсорбированного вещества и концентрацией его на границе раствор - газ для разбавленного раствора описывается уравнением адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{RT}} \times \frac{\mathbf{ds}}{\mathbf{dC}}.$$
 (11.17)

Из уравнения (11.17) следует, что если поверхностное натяжение увеличивается с концентрацией, т.е.  $\frac{ds}{dC} > 0$ , то  $\Gamma < 0$  и концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме растворе, имеет место отрицательная адсорбция. Если поверхностное натяжение уменьшается с ростом концентрации, т.е.  $\frac{ds}{dC} < 0$ , то  $\Gamma > 0$  и концентрация в поверхностном слое больше, чем в объеме, и адсорбация положительна.

слое ме.

<u>я</u>. Если п.

е.  $\frac{ds}{dC} < 0$ , то  $\Gamma > 0$ еме, и <u>адсорбация положит</u>.

ктеризует способность раствор.

натяжение растворителя и называется 
Размерность:  $[s] = \frac{\mathcal{A} \mathcal{H}}{M^2}$ ,  $[C] = \frac{Monb}{M^3}$ ,  $-\frac{ads}{c}\frac{\ddot{o}}{dC}\frac{\ddot{o}}{\dot{\phi}_{C@0}}$  характеризует способность Величина вещества изменять поверхностное натяжение растворителя и называется поверхностной активностью.  $\hat{\mathbf{e}} \frac{d\mathbf{S}}{dC} \hat{\mathbf{u}} = \frac{\mathbf{\mathcal{I}} \mathbf{\mathcal{H}} \mathbf{c} \times \mathbf{\mathcal{M}}}{\mathbf{\mathcal{M}} \mathbf{\mathcal{M}}}.$ 

# 11.16. Уравнение Шишковского

Из уравнения Гиббса (11.17) можно записать:

$$a = \Gamma = a_m \times \frac{K \times C}{1 + K \times C} = -\frac{C}{RT} \frac{ds}{dc}.$$
 (11.18)

После разделения переменных имеем:

$$-dS = a_m RT \frac{Kdc}{1 + K \times C}, \qquad (11.19)$$

проинтегрируем:

$$- \overset{s}{\underset{s_0}{\grave{o}}} ds = a_m RT \overset{c}{\underset{0}{\grave{o}}} \frac{Kdc}{1 + K \times C} = a_m RT \overset{c}{\underset{0}{\grave{o}}} d \ln \left(1 + K \times C\right). \quad (11.20)$$

интегрирования уравнение получим Шишковского, характеризующее поверхностное натяжение растворов ПАВ в зависимости от концентрации:

$$S = S_0 - a_m RT \ln(1 + K \times C). \tag{11.21}$$

Уравнение Шишковского позволяет по известному поверхностному натяжению растворителя ( $\sigma_0$ ) вычислить поверхностное натяжение раствора ПАВ при любой его концентрации. Это уравнение хорошо описывает экспериментальные данные для ПАВ с не очень большим числом атомов углерода (обычно до 8 атомов). Следует отметить, что уравнение (11.21) является переходным от уравнения адсорбции Гиббса, выведенного из термодинамических представлений, к уравнению адсорбции Лэнгмюра, основанному на молекулярно-кинетических представлениях.

## 11.17. Строение адсорбционных слоев. Ориентация дифильных молекул на границе раздела фаз

Рассмотрим строение пленок, образующихся при нанесении на поверхность воды малорастворимых в ней жидкостей.

Мономолекулярные пленки, образованные на поверхности воды дифильными молекулами, условно разделяют на <u>газообразные, жидкие и твердые</u>; два последних типа — <u>конденсированные</u>. Агрегатное состояние пленки определяется молекулярными силами, действующими между молекулами пленки.

Если силы, действующие между молекулами в пленке сравнительно невелики, то молекулы ПАВ стремятся рассеяться по поверхности воды и удалиться друг от друга на возможно большие расстояния (рис. 11.13,a).

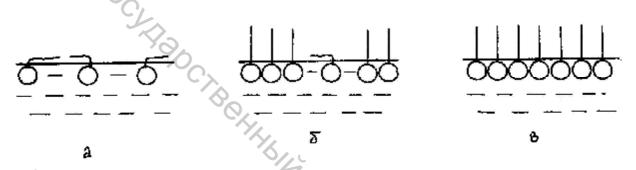


Рис. 11.13. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела полярная жидкость – газ: а) газообразные пленки; б) жидкие пленки; в) твердые пленки. В изображении молекул ПАВ « шарик» соответствует полярной группе, а «хвостик» – углеводородному радикалу.

Такую пленку можно считать двухмерным газом, т.к. молекулы этого «газа» не могут оторваться от поверхности и двигаются в двух измерениях. Двухмерно-газообразное состояние пленки характеризует состояние поверхностного слоя в разбавленных растворах ПАВ. Для газообразных пленок, аналогично уравнению Менделеева-Клапейрона для идеальных газов:

$$Ds \times S = R \times T, \qquad (11.22)$$

где: Ds — уменьшение поверхности натяжения, «давление» двухмерного газа, S — «объем» (площадь) 1 моля двухмерного газа. Для неидеальных систем:

$$\mathop{\mathcal{E}}_{\mathbf{c}}^{\mathbf{R}}\mathbf{D}\mathbf{S} + \frac{\mathbf{a}}{\mathbf{S}^{2}} \mathop{\dot{\mathbf{g}}}^{\mathbf{\ddot{o}}} \times (\mathbf{S} - \mathbf{b}) = \mathbf{R} \times \mathbf{T}. \tag{11.23}$$

Если силы, действующие между углеводородными радикалами молекул ПАВ в поверхностной пленке, велики, то молекулы слипаются и образуют крупные конденсированные «острова», в которых тепловое движение молекул сильно затруднено. В этих «островах» молекулы ориентируются параллельно перпендикулярно поверхности, образуя своеобразный «частокол» (рис. 11.13). Несмотря на то, что тепловое движение молекул внутри этих «островов» затруднено, отдельные молекулы могут отрываться от них и заполнять поверхность между ними в виде разреженной газообразной пленки. Это явление аналогично испарению жидкости или сублимации твердого тела. Конденсированные пленки образуют ПАВ с длинными углеводородными цепями, т.к. удлинение радикала увеличивает степень взаимодействия ПАВ. При между молекулами изменении условий конденсированные (концентрации, температуры и т.д.) пленки ΜΟΓΥΤ переходить в газообразные, и наоборот. Если силы взаимодействия между радикалами молекул ПАВ настолько велики, что молекулы не ΜΟΓΥΤ (рис. 11.13,B),конденсированные перемещаться TO пленки рассматривать как твердые. Их при комнатной температуре образуют молекулы с длинными цепями (для жирных кислот – с числом атомов углерода более 18). Существуют еще и так называемые растянутые пленки, промежуточные по свойствам между газообразными И конденсированными. Они образоваться из конденсированных при повышении температуры. В них углеводородные радикалы ориентированы не параллельно, а переплетены или энергетически взаимодействуют друг с другом («слипаются»), лежа «плашмя» на поверхности жидкости, что препятствует неограниченному растеканию пленки. Полярные группы молекул при этом относительно свободно могут двигаться в поверхностном слое. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела жидкость – жидкость, а, следовательно, и адсорбция на ней, принципиально не a3.

Character than before the control of the contr отличаются от таковых на границе раздела жидкость-газ.

#### Вопросы для самоконтроля.

- 1. В чем особенности проявления тенденции снижения свободной по верхностной энергии на границе раздела твердое тело газ по сравни нию с границей раздела жидкость газ?
- 2. Какие величины могут служить количественной характеристикой вле сорбции, от каких факторов она зависит?
- 3. Какие требования предъявляются к поверхностно-активному вещест ву? Является ли бензол (σ = 28,9·10<sup>-3</sup> H/м, 20 °C) поверхностно активным веществом по отношению к воде?
- 4. Для каких веществ поверхностная активность по отношению к поли отрицательна, что это означает? Приведите примеры.
- 5. Применимо ли уравнение адсорбции Гиббса для границы раздель твердое тело газ?
- 6. Попробуйте объяснить, почему пропиловый спирт примерно в три рим более токсичен, чем этиловый.
- 7. Как ориентируются молекулы стеариновой кислоты C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH ил границе раздела: вода-воздух, бензол-воздух, вода-бензол?
- 8. Определите величину и знак удельной адсорбции  $\Gamma$  в кмоль/м<sup>2</sup> при 20 °C для раствора, содержащего 100 мг/л октановой кислоты  $C_7H_{15}COOH$ , если поверхностное натяжение раствора равно  $52,0\cdot10^{-1}$  поверхностное натяжение воды  $72,75\cdot10^{-3}$  H/м.
- 9. Определите величину адсорбции (в кмоль/м²) для раствора серной ки слоты концентрации 20 мас %, плотностью 1,2 г/мл, если поверхност ное натяжение раствора равно 75·10<sup>-3</sup> Н/м. Чем является серная кислота по отношению к воде? Почему?
- 10. Максимальная адсорбция некоторого вещества на адсорбенте равил 0,9·10<sup>-10</sup> моль/см<sup>2</sup>, его средняя молярная масса 178 г/моль, плотность 0,91 г/см<sup>3</sup>. Определите длину молекулы и площадь, занимаемую молекулой этого вещества на поверхности.
- 11. Молярная масса адсорбтива равна 88,15 г/моль, толщина адсорбцион ного слоя 9,3 Å, плотность адсорбтива 0,816 г/ см<sup>3</sup>. Определите пло щадь, занимаемую одной молекулой адсорбтива на поверхности и максимальную адсорбцию в кмоль/м<sup>2</sup>.

- 12.Вычислите поверхностное натяжение водного раствора бутанола при концентрации 0,1 моль/л при 20 °C, если раствор пропанола той же концентрации имеет поверхностное натяжение, равное 65,5·10<sup>-3</sup> H/м. Коэффициент Траубе принять равным 3.
- 13.Объем азота, отнесенный к н.у., адсорбированный 1 г активированного угля при 273 К и различных давлениях, следующий:

<b>P</b> · $10^{-3}$ , $\Pi a$	5,18	16,0	33,0	45,3	74,2
V, мл/г	0,987	3,04	5,08	7,04	10,31

Постройте график зависимости 1/V от 1/P и определите постоянные в вывыении Лэнгмюра.

14. Монооксид углерода адсорбируется на слюде при 90 К. Давление и объем адсорбированного СО имеет следующие значения:

Р, Па	75	139	600	724	1050	1400
V. мл		13,39	17,17	17,60	18,89	19,60

Площадь поверхности слюды 6,25·10<sup>3</sup> см<sup>2</sup>. Определите площадь одной **≡олек**улы СО на поверхности слюды.

- 15.Вычислите площадь поверхности катализатора, 1 г которого при образовании сорбирует  $10^3$  мл азота при н.у. Эффективная площадь, занимаемая молекулой азота на поверхности, равна  $16.2 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>.
- 16.Для растворов масляной кислоты при 17 °C получены следующие данные:

Постройте графики изотермы поверхностного натяжения и адсорбции, в вмоль/м². ■пределите предельную гиббсовскую адсорбцию в кмоль/м².

#### ЛЕКЦИЯ 12

### АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – ЖИДКОСТЬ. АДГЕЗИЯ И СМАЧИВАНИЕ

## 12.1. Адсорбция на границе твердое тело – жидкость. Основные понятия

Свойства всех систем изменяются вблизи поверхности раздела фаз. Изменения свойств слоев жидкости вблизи твердой поверхности, приводящие к адсорбции чистой жидкости, называются автоадсорбцией. Автоадсорбция приводит к изменению плотности, вязкости, мольной энтропии, температуры замерзания и других свойств жидкости.

В граничных слоях структура жидкости изменяется тем сильнее, по сравнению с объемной, чем полярнее жидкость.

Жидкая фаза может состоять из одного (индивидуальная жидкость) или нескольких (раствор) компонентов. Для адсорбции из растворов ведущую роль

играет адсорбция растворителя, находящегося в избытке, т.е. автоадсорбция.

Вопросы адсорбции из растворов имеют огромное практическое значение, главным образом, для очистки жидкостей и извлечения из них примесей.

Различают адсорбцию нейтральных молекул (неэлектролитов) - молекулярную и адсорбцию ионов (электролитов) – ионную адсорбцию.

# 12.2. Молекулярная адсорбция из растворов. Влияние природы адсорбента, растворителя и растворенного вещества

Зависимость молекулярной равновесной адсорбции из растворов от концентрации адсорбата характеризуется обычной изотермой адсорбции, и для разбавленных растворов хорошо описывается уравнениями Фрейндлиха или Лэнгмюра (уравнения (11.2), (11.9)). Величина адсорбции из растворов (a) определяется по уравнению Лэнгмюра:

$$a = \frac{\left(C_0 - C_p\right) \times V}{m} \text{ моль/г}, \tag{12.1}$$

где: V – объем раствора, л;

т – масса адсорбента, г;

 $C_0$  и  $C_p$  – исходные концентрации до адсорбции и после наступления адсорбционного равновесия, моль/л.

Нетрудно догадаться, что чем хуже адсорбируется среда на адсорбенте, тем при всех прочих равных условиях лучше будет происходить адсорбция растворенного вещества.

Поскольку поверхностно-активные вещества (спирты, другие полярные органические вещества) обладают малым поверхностным натяжением по сравнению с водой и хорошо адсорбируются на твердой поверхности, то адсорбция растворенных веществ такого типа хорошо идет из водных растворов и гораздо хуже из органических растворителей. Можно считать, что чем лучше среда растворяет адсорбтив, тем хуже в этой среде идет адсорбция.

По этой причине полярные адсорбенты (силикагель, алюмогель, глины и др.) применяются для адсорбции ПАВ из неполярных сред, а неполярные - типа активированного угля — для их адсорбции из полярных растворителей.

Влияние природы адсорбента, в основном определяется его полярностью и пористостью. Неполярные адсорбенты лучше адсорбируют неполярные адсорбтивы, полярные – полярные.

При увеличении пористости адсорбента адсорбция малых молекул адсорбтива возрастает из-за способности последних проникать в поры. В случае крупных молекул адсорбтива с увеличением пористости адсорбента адсорбция замедляется или уменьшается.

Влияние природы адсорбтива на адсорбцию из растворов подчиняется правилу уравнивания полярностей Ребиндера: процесс адсорбции идет в

сторону выравнивания полярностей фаз адсорбента и растворителя, и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей, т.е., чем больше разность полярностей фаз A и B. Вещество C будет адсорбироваться на границе A–B, если полярность его (оцениваемая по диэлектрической постоянной  $\epsilon$ ) будет лежать между полярностями A и B, т.е.  $\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B$  или  $\epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$ .

Кроме приведенного правила полярностей, существуют и некоторые другие, характеризующие влияние природы адсорбтива на адсорбцию. Так, с увеличением молекулярной массы вещества способность его к адсорбции возрастает (хорошо адсорбируются красители, алкалоиды, белки). Ароматические соединения адсорбируются лучше алифитических, непредельные соединения – лучше насыщенных.

Кроме разобранных факторов, на адсорбцию из растворов влияют температура, время, концентрация раствора и многие другие факторы.

#### 12.3. Правило Траубе для адсорбции на твердых поверхностях

Во многих случаях (в частности, для адсорбции спиртов и карбоновых кислот из водных растворов) адсорбция адсорбата возрастает в 3-3,5 раза при удлинении его цепи на одно звено. Адсорбционная способность возрастает в гомологическом ряду и конкурентная адсорбция идет в пользу адсорбата с большей молекулярной массой.

Для высокодисперсных тонкопористых сорбентов наблюдается обращение правила Траубе: уменьшение адсорбции с ростом длины молекулы адсорбата из-за стерических препятствий.

# 12.4. Ориентация молекул поверхностно-активных веществ в поверхностном слое

Из правила полярностей Ребиндера следует, что дифильные молекулы ПАВ должны ориентироваться на границе адсорбент - среда так, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной ( рис. 12.1). Причины такой ориентации, нам кажется, читателю понятны.

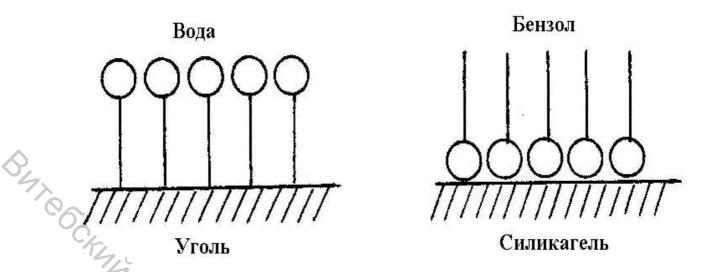


Рис. 12.1. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела твердый адсорбент – раствор.

#### 12.5. Адсорбционное понижение прочности

Развитие микротрещин на твердой поверхности происходит легче при адсорбции на ней различных веществ из среды.

Образуя на твердой поверхности двухмерный газ, эти вещества проникают в устья микрощелей и стремятся их раздвинуть, способствуя понижению прочности поверхности и ее разрушению (рис. 12.2).

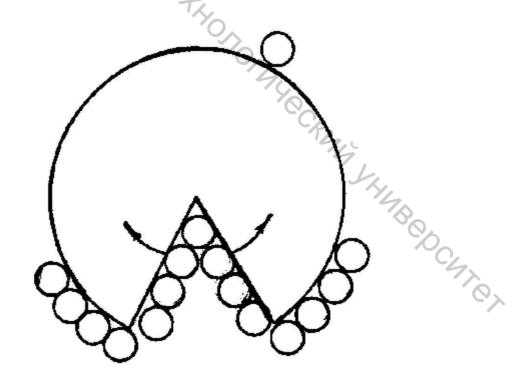


Рис. 12.2. Схема развития микротрещин под давлением двухмерного газа (понижения прочности).

Облегчение разрушения (диспергирования) под влиянием адсорбции называется эффектом Ребиндера, или адсорбционным понижением прочности, а вещества, вызывающие этот эффект, - понизителями прочности (твердости). Это явление широко используется при бурении горных пород, обработке металлов и других веществ, в других областях техники.

#### 12.6. Ионная адсорбция

Адсорбция из растворов электролитов называется ионной адсорбцией, т.к. сводится к адсорбции его ионов, т.е. переходу ионов из объемной фазы в поверхностный слой. Этот процесс сопровождается перераспределением зарядов и возникновением электрического поля в области поверхностного слоя.

При одинаковом заряде лучше адсорбируются ионы большего радиуса. Причина этого — большая поляризуемость и, следовательно, большая способность притягиваться полярной поверхностью; меньшая гидратация ионов (гидратация препятствует адсорбции) (рис. 12.3).

Ионы, расположенные в порядке уменьшения их способности к гидратации или возрастанию способности к адсорбции, называются лиотропным рядом или рядом Гофмейстера:

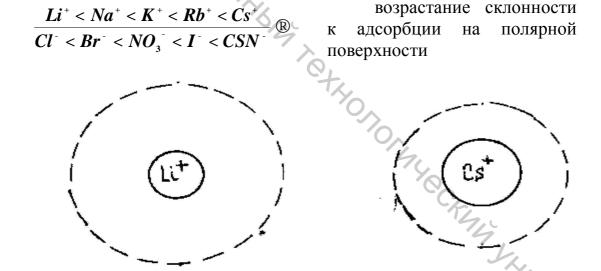


Рис.12.3. Сравнение размеров истинных ( сплошная линия) и гидратированных (штриховая линия) ионов лития и цезия.

Чем выше заряд иона, тем он сильнее притягивается поверхностью и лучше адсорбируется. По возрастании склонности к адсорбции катионы можно расположить в ряд типа:

$$K^+ << Ca^{2+} << Al^{3+} << Th^{4+}$$

#### 12.7. Правило Фаянса-Панета

Согласно правилу ионной адсорбции Фаянса-Панета, кристаллы твердой поверхности достраиваются, т.е. на них преимущественно адсорбируются лишь те ионы или атомы, которые входят в состав кристалла, т.е. могут достраивать его кристаллическую решетку. Так, кристаллы иодида серебра, внесенные в раствор иодида калия, адсорбируют на поверхности ионы  $\Gamma$ , а внесенные в раствор нитрата серебра — ионы  $\Lambda g^+$ . В случае подобной адсорбции адсорбционные силы являются одновременно и химическими, и электростатическими, и ионы, достраивающие решетку, удерживаются на поверхности особенно прочно.

Достраивать кристаллическую решетку способны и изоморфные поверхности ионов, а также атомные группы, близкие к атомным группам поверхности. Таким образом, ионная адсорбция всегда избирательна.

#### 12.8. Ионообменная адсорбция, ее особенности

Если на твердой поверхности уже адсорбирован электролит (точнее, его ионы), то при введении в раствор нового электролита будет иметь место ионообменная адсорбция или осуществляться обмен ионами между ионами двойного электрического слоя и ионами среды. Практически ионный обмен идет на любой твердой поверхности, находящейся в растворе любого электролита.

Ионообменная адсорбция имеет следующие особенности.

- 1. Всегда специфична (обмениваются определенные ионы), т.е. по своей природе она приближается к химическим явлениям. Кислотные адсорбенты (катиониты) способны обменивать катионы водорода на другие катионы; основные (аниониты) анионы гидроксида на другие анионы; амфотерные адсорбенты (амфолиты) могут в зависимости от условий обмениваться и катионами, и анионами.
  - 2. Не всегда обратима.
- 3. Протекает медленнее молекулярной адсорбции, особенно, если идет обмен ионов в объеме адсорбента.
  - 4. Может сопровождаться изменением рН среды.
- 5. Всегда эквивалентна, т.е. происходит обмен ионов в эквивалентных количествах.

#### 12.9. Практическое значение ионообменной адсорбции

В результате адсорбции происходит ионный обмен в почвах. Почва поглощает и удерживает ионы  $K^+$ ,  $NH_4^+$ , необходимые для питания растений, выделяя эквивалентное количество ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ . Анионы почти не поглощаются почвой. Поглощающий комплекс (адсорбент) почвы — смесь нерастворимых алюмосиликатов и органоминеральных соединений.

При крашении растительного волокна (хлопка, льна и др.) оно

адсорбирует из среды окрашенные катионы красителя, выделяя эквивалентное количество ионов кальция или другого катиона.

Ионный обмен используется для умягчения (удаления солей жесткости) воды:

$$2RNa + Ca^{2+} \widehat{\mathbf{U}} R_{2}Ca + 2Na^{+}$$
.

С помощью ионного обмена проводят концентрирование ценных веществ из разбавленных растворов, очищают промышленные сточные воды.

Образование рудных месторождений также может происходить с участием ионного обмена. Ионы тяжелых металлов сорбируются алюмосиликатными породами, образуя так называемые вторичные месторождения.

Наконец, ионный обмен широко используется в аналитической химии (качественный и количественный анализ).

#### 12.10. Природные и синтетические иониты

Рассмотрим структуру и типы адсорбентов, применяющихся при осуществлении ионообменной адсорбции.

Вещества, способные обменивать содержащиеся в них ионы на ионы раствора того же знака, называются ионитами или ионообменниками.

K природным ионитам относятся алюмосиликаты типа пермутита  $Na_2O\cdot Al_2O_3\cdot 3SiO_2\cdot 2H_2O$  или глауконита.

Наибольшее применение на практике нашли синтетические иониты, состоящие из жесткой высокомолекулярной матрицы (каркаса, сетки), включающей фиксированные ионы одного знака и пропитанные раствором, содержащим подвижные ионы противоположного знака (рис. 12.4).

Ионообменные смолы получают полимеризацией, либо поликонденсацией мономеров, содержащих активные группы, либо введением, например, обработкой концентрированной серной кислотой, такого типа групп в уже готовые смолы.

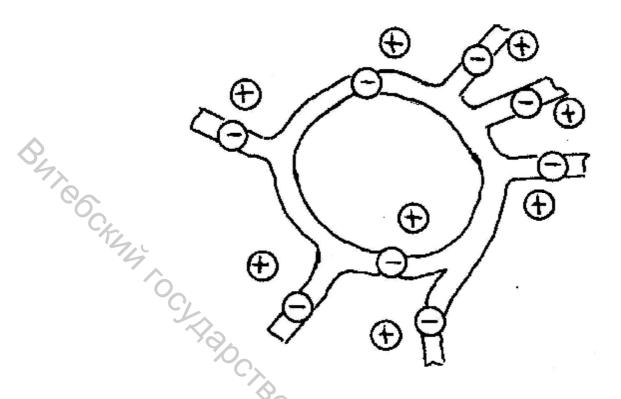


Рис. 12.4. Принципиальная схема строения синтетического ионита.

Катиониты в качестве активных групп содержат кислотные группы:

 $-NH_2$ , = NH,  $\equiv N$ . Синтезированы ионообменные смолы селективного действия, амфотерные, оптически активные иониты.

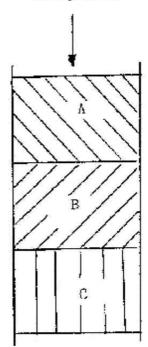
Кроме органических ионитов, получены неорганические иониты на основе комплексных соединений сурьмы, фосфора, циркония и других элементов, образующих высокомолекулярные неорганические сетки с фиксированными ионами и противоионами в растворе.

Важнейшей характеристикой ионита является его обменная емкость — число моль-эквивалентов ионов, которое может поглотить один килограмм ионита при определенных условиях.

#### 12.11. Принцип хроматографии

Метод анализа и разделения веществ, основанный на избирательной сорбции компонентов одной фазы (подвижной) при движении ее относительно другой (неподвижной) называется хроматографией. Этот метод открыт и разработан русским ученым М.С. Цветом в 1903 г.

В простейшем варианте метод осуществляется следующим образом: через трубку с сорбентом пропускают раствор смеси веществ (рис. 12.5).



DATE COCKING TO CHARLES TO Y Рис. 12.5. Схема хроматографического разделения компонентов раствора.

При этом на сорбенте в верхней его части сорбируются наиболее сильно сорбирующиеся компоненты смеси, потом более слабо сорбирующиеся и, наконец, в нижней части трубки фиксируются наиболее плохо поглощающиеся компоненты. Таким образом, происходит распределение компонентов по высоте столба адсорбента. Образовавшиеся зоны (на рис. 12.5) можно ( проанализировать при необходимости) компоненты разделить и выделить индивидуальном виде. При исходного раствора В промывании хроматографической колонки растворителем (элюентом) вещества будут выходить из нее в последовательности, обратной их сорбционной способности

По и неподвижной агрегатному состоянию подвижной фаз хрономатографию разделяют на газовую (подвижная фаза – газ применяется для разделения и анализа летучих веществ с температурой кипения менее 300 °C) и жидкостную (подвижная фаза – жидкость, разделение и анализ веществ с температурой кипения больше 300 °C). Газовая хроматография, в свою очередь, разделяется на газо-адсорбционную (неподвижная фаза – твердое вещество) и газо-жидкостную (неподвижная фаза – жидкость, нанесенная на твердый инертный носитель). Аналогично жидкостная хроматография разделяется на жидкостно-адсорбционную и жидкостно-жидкостную.

По механизму сорбции хроматография разделяется на:

- 1) адсорбционную (разделение осуществляется за счет физической адсорбции компонентов);
- 2) распределительную (за счет различной растворимости компонентов подвижной фазы в неподвижной);
- 3) осадочную (основана на образовании отличающихся по растворимости малорастворимых соединений);

- 4) гель-проникающую (различная диффузия молекул компонентов подвижной фазы через неподвижную гелеобразную фазу);
- 5) ионообменную (основана на применении ионообменников в качестве неподвижной фазы);
- 6) комплексообразовательную (разделение за счет различной склонности к комплексообразованию компонентов с неподвижной фазой).

По <u>технике выполнения</u> отличают колоночную и плоскостную (разделение компонентов осуществляется в плоскости) хроматографию. В свою очередь, плоскостная включает в себя бумажную (осуществляется на специальных сортах бумаги) и тонкослойную (разделение ведется на пластине, покрытой тонким слоем неподвижного твердого сорбента).

Хроматографический метод точен, эффективен, прост, селективен, экспрессивен, поддается автоматизации (разделение и анализ осуществляются на специальных приборах, называемых хроматографами) и поэтому очень широко применяется в настоящее время для количественного и качественного анализа, мониторинга окружающей среды, контроля качества продукции и т.д.

### 12.12. Адгезия и когезия

При тесном контакте двух взаимнонерастворимых жидкостей, жидкости и твердого тела, двух твердых тел под действием межмолекулярных сил они могут прочно прилипать друг к другу. Явление (процесс) прилипания частиц, находящихся в различных фазах, называется адгезией. Явление слипания частиц внутри фазы называется когезией.

Различают три вида адгезии.

1. Адгезия между двумя несмешивающимися жидкостями. Пусть несмешивающиеся жидкости 1 и 3 находятся в среде 2 (рис. 12.6).

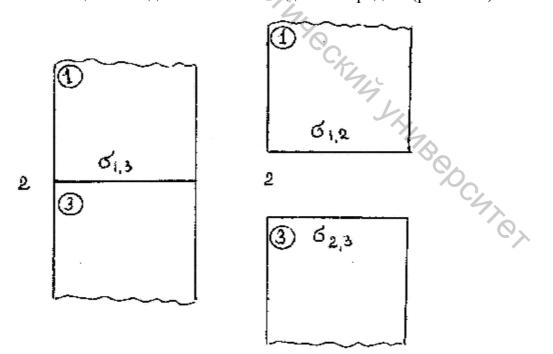


Рис. 12.6. Схема, иллюстрирующая адгезию между двумя несмешивающимися жидкостями.

Мысленно отделим их друг от друга. Образуются две поверхности: жидкость 1 с поверхностным натяжением  $\sigma_{1,2}$  и жидкость 3 с  $\sigma_{2,3}$ , а поверхность с  $\sigma_{1,3}$  исчезнет. Работа адгезии, т.е. работа, затраченная для разделения единицы поверхности одной жидкости от другой, определяется выражением, называемым уравнением Дюпре:

$$\frac{A}{S} = S_{1,2} + S_{2,3} - S_{1,3}. \tag{12.2}$$

2. Адгезия между жидкостью и твердым телом.

В этом случае работа адгезии равна работе разрыва межфазного поверхностного слоя (затраты на образование двух новых поверхностей и выигрыш за счет исчезновения свободной энергии исходной межфазной границы), т.е.:

$$\frac{A}{S} = S_{m2} + S_{m2} - S_{mm}. \tag{12.3}$$

Так как поверхностное натяжение можно рассматривать как энергию, приходящуюся на единицу площади, или как силу, действующую на единицу длины границы раздела, составляющие поверхностной энергии можно выразить с помощью векторов сил.

При равновесии между ними соблюдается следующее соотношение:

$$S_{mz} = S_{mem} + S_{mez} \times cosq, \qquad (12.4)$$

где:  $\Theta$  - краевой угол смачивания.

Полученное соотношение называется законом Юнга.

Отсюда количественную характеристику смачивания как косинуса краевого угла можно выразить через поверхностные межфазные натяжения:

$$\cos Q = \frac{S_{mz} - S_{\omega cm}}{S_{\omega cz}}, \qquad (12.5)$$

при равновесии:

$$\frac{A}{S} = S_{\text{MCZ}} \times (1 + \cos Q). \tag{12.6}$$

Таким образом, адгезия тем больше, чем больше косинус угла

смачивания, т.е. чем меньше угол  $\Theta$ . Адгезионные силы (силы межфазного взаимодействия) стремятся растянуть каплю жидкости на твердой поверхности, а силы когезии стягивают эту каплю.

### 3. Адгезия между твердыми телами.

Работу адгезии в этом случае определить, исходя из межфазного поверхностного натяжения, невозможно, т.к. неизвестно поверхностное натяжение на границе твердое тело – газ. Общей теории адгезии твердых тел не существует, в каждом конкретном случае, в зависимости от природы твердых тел и условий образования адгезионных соединений, адгезию объясняют, исходя из различных теорий.

### 12.13. Смачивание. Краевой угол смачивания

Смачивание — это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз, одна из которых обычно является газом (воздухом). Степень смачивания количественно характеризуется косинусом краевого угла (угла смачивания) или просто краевым углом (углом смачивания).

Рассмотрим каплю жидкости, нанесенную на твердую поверхность (рис. 12.7).

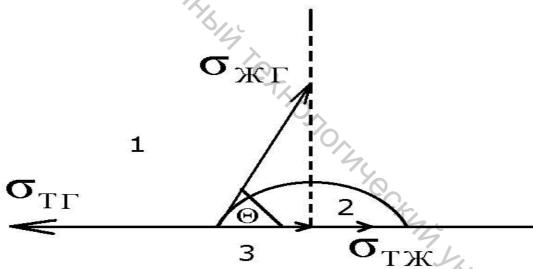


Рис. 12.7. Капля жидкости на твердой поверхности. (1 – газ, 2 – жидкость, 3 – твердое тело)

Условие самопроизвольного растекания капли по поверхности определяется уравнением (12.4) и неравенством:  $\sigma_{\text{тг}} > \sigma_{\text{тж}}$ . При этом поверхность с большей свободной энергией заменяется на поверхность с меньшей энергией, и процесс растекания капли приведет к уменьшению энергии системы, т.е. станет термодинамически возможен.

При  $\sigma_{\text{тr}} < \sigma_{\text{тж}}$ . уменьшение свободной поверхностной энергии приводит к самопроизвольному уменьшению площади контакта фаз и стягиванию капли.

В первом случае происходит смачивание, во втором – несмачивание твердого тела жидкостью.

Мерой смачивания является равновесный краевой угол  $\Theta$ , определяемый как угол между поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз. Этот угол всегда отсчитывают в сторону жидкой фазы. При смачивании краевой угол меньше  $90^{\circ}$ , при несмачивании – больше  $90^{\circ}$ .

Из закона Юнга (12.4) следует: при  $\sigma_{\text{tr}} > \sigma_{\text{тж}}$ ,  $\cos\Theta > 0$ ,  $\Theta < 90^\circ$  имеет место смачивание; при  $\sigma_{\text{tr}} < \sigma_{\text{тж}}$ ,  $\cos\Theta < 0$ ,  $\Theta > 90^\circ$  - несмачивание.

При полном смачивании  $\Theta = 0$ ,  $\cos\Theta = 1$ , при полном несмачивании (реально не встречается,  $\Theta$  обычно меньше  $150^{\circ}$ )  $\Theta = 180^{\circ}$ ,  $\cos\Theta = -1$ .

Обычно жидкости хорошо смачивают твердую поверхность, если взаимодействие между ее молекулами, а, следовательно, и поверхностное натяжение невелики. Так, углеводороды смачивают практически все твердые тела, вода - некоторые (стекло, кварц, соли), ртуть – только некоторые металлы.

Введение ПАВ в жидкость уменьшает ее поверхностное натяжение и способствует смачиванию.

Если по каким-либо причинам невозможно измерить краевой угол смачивания, то мерой смачивания может быть энтальпия смачивания, отнесенная к единице площади поверхности. Энтальпия смачивания всегда отрицательна; чем больше ее абсолютная величина, тем смачивание идет лучше.

### 12.14 Гидрофилизация и гидрофобизация поверхности

Если вода избирательно смачивает поверхность, т.е.  $\Theta < 90^\circ$  и  $\cos\Theta > 0$ , поверхность называют <u>гидрофильной</u>. Это наблюдается тогда, когда разность полярностей между водой и твердым веществом меньше, чем неполярным углеводородом и твердым веществом. К таким поверхностям относятся вещества с сильно выраженным межчастичным взаимодействием (кварц, стекло, корунд, гипс, малахит, целлюлоза).

Если твердая поверхность лучше смачивается неполярным углеводородом (для воды:  $\Theta > 90^{\circ}$ ,  $\cos\Theta < 0$ ), она называется <u>гидрофобной (олеофильной)</u>. В этом случае разность полярностей между углеводородом и твердым веществом меньше, чем между водой и твердым веществом. Гидрофобны органические твердые вещества, тальк, графит, сера.

Для улучшения смачивания водой применяют <u>смачиватели</u> — растворимые ПАВ, понижающие поверхностное натяжение на границах твердое тело — жидкость и жидкость — газ. При этом уменьшаются  $\sigma_{\text{тж}}$  и  $\sigma_{\text{жг}}$ , и краевой угол смачивания уменьшается. Молекулы смачивателей дифильны, ориентируются на поверхности воды углеводородными цепями наружу и создают подобие поверхностной углеводородной пленки. Этим объясняется понижение поверхностного натяжения раствора и повышение смачивающей способности.

Если в мономолекулярный слой ПАВ на поверхности воды ввести стеклянную пластинку, то ее гидрофильная поверхность покроется слоем ПАВ, причем неполярная часть ПАВ будет обращена к воде, и пластинка станет

гидрофобной, т.е. происходит ее <u>гидрофобизация</u>. Если после этого пластинку с адсорбированным на ней ПАВ осторожно извлечь и снова погрузить в раствор, то пойдет адсорбция второго слоя ПАВ, молекулы которого ориентируются полярными группами наружу, т.е. пластинка снова становится гидрофильной. Повторяя эту операцию несколько раз, можно нанести на пластинку большое число слоев ПАВ, делая поверхность то гидрофильной, то гидрофобной.

# 12.15. Практическое значение адгезии и смачивания

Выделим лишь некоторые, на наш взгляд, наиболее существенные области, в которых явления адгезии и смачивания играют существенную роль.

Так, в текстильной промышленности хорошее смачивание – обязательное условие крашения, беления, расшлихтовки, стирки, пропитки и многих других технологических процессов.

Смачивание металлов растворами ПАВ значительно облегчает их обработку и широко используется в металлообрабатывающих отраслях промышленности. Бурение нефтяных и других скважин облегчается при применении бурильных растворов, содержащих смачиватели.

На явлении избирательного смачивания основана флотация – метод обогащения руд. Гидрофильные частицы смачиваются водой и тонут. Гидрофобные частицы не смачиваются и остаются на границе раздела вода – воздух, т.е. на поверхности пузырька, который транспортирует их на поверхность жидкости. В частности, сульфиды металлов обладают большой гидрофобностью и при флотации остаются на поверхности, а пустая порода (кварц, гидрофилен) тонет. Уменьшение смачивания используется при пористой водоотталкивающей пропитке. В этом случае на поверхности ткани образуются пленки, которые характеризуются большим краевым углом смачивания, что препятствует смачиванию. Ткани с этой целью пропитывают гидрофобных водоотталкивающих веществ типа растворами алюминия, мыл многозарядных металлов, парафинов.

Таким образом, даже из этого небольшого перечня понятно большое практическое значение явлений адгезии и смачивания.

### Вопросы для самоконтроля.

- 1. Может ли адсорбция на границе раздела твердое тело жидкость быты отрицательной?
- 2. Почему для описания адсорбции из растворов на твердом вещести практически не используется уравнение адсорбции Гиббса?
- 3. Из какого раствора водного или бензольного лучше проводить ит влечение уксусной кислоты на а) активированном угле, б) гидрофилы
- ном силикагеле?
  4. С какой целью при механической обработке металлов в промышлен
  - 5. Расположите катионы металлов  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $A1^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$  в ряд но убыванию склонности к адсорбции из раствора на полярной (ионной) поверхности.
  - 6. Какие из перечисленных ионов:  $K^{1}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cl^{7}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $NO_{3}^{-}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$  6vдут в первую очередь адсорбироваться из водного раствора в одинако вых условиях на поверхности сульфата кальция?
  - 7. Какой ионит можно использовать для повышения кислотности желу дочного сока?
  - 8. В чем преимущества ионообменного устранения жесткости воды по сравнению с другими известными вам методами?
  - 9. Предложите сорбент (неподвижную фазу) для хроматографического анализа воздуха на содержание в нем углекислого газа.
  - 10. Чем адгезия отличается от смачивания?
  - 11.В каких случаях адгезия нежелательна? Каким образом ее можно POPALIC CHANGE SHIP уменьшить?

### ЛЕКЦИЯ 13

# ПОЛУЧЕНИЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

По размеру частиц дисперсной фазы золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами, поэтому они могут быть получены путем соединения (конденсации) более мелких частиц, то есть молекул или ионов, или путем измельчения, дробления.

(диспергирования) более крупных частиц. По этой причине методы получения дисперсных систем делят на конденсационные и диспергационные.

Особое место среди методов получения коллоидов занимает метод <u>пептизации</u> – перевод в золь осадков, уже имеющих коллоидную степень дисперсности частиц.

Кроме того, лиофильные коллоиды получают путем самопроизвольного диспергирования дисперсной фазы в дисперсионной среде.

# 13.1. Основные условия получения дисперсных систем, понятие об агрегативной устойчивости.

Независимо от способа получения коллоидной системы можно выделить следующие:

- 2. Дисперсная фаза должна быть нерастворима или малорастворима в дисперсионной среде, в противном случае получается истинный раствор.
- 3. В системе должен присутствовать стабилизатор вещество, препятствующее слипанию или росту частиц дисперсной фазы.

Последнее требование обусловлено тем, что, вследствие большой удельной поверхности и большой избыточной свободной поверхностной энергии, коллоидные системы неустойчивы, с точки зрения термодинамики. Это проявляется в том, что частицы дисперсной фазы стремятся самопроизвольно понизить свою поверхностную энергию путем укрупнения, то есть агрегации более мелких частиц в более крупные. Наличие стабилизатора придает золям агрегативную устойчивость — неизменность, стабильность размеров частиц дисперсной фазы во времени.

# 13.2. Диспергационные методы получения

Для получения классических лиофобных коллоидов используют механическое измельчение, в котором диспергирование (измельчение) твердых или жидких веществ в инертной среде происходит при затрате внешней механической работы. Процессы диспергирования широко представлены в природе и в технологиях. Они реализуются при получении порошков — наполнителей для полимеров и пигментов для красок, изготовлении суспензий графита для смазок, измельчении руд, производстве цемента, измельчении муки и других пищевых продуктов и др.

Диспергирование проводят в дробилках, жерновах, мельницах различной конструкции. Наибольшее применение среди них имеют <u>шаровые и коллоидные мельницы</u>.

<u>Шаровая мельница</u> состоит из полого цилиндрического барабана, частично заполненного шарами. Вращение барабана приводит к перекатыванию и падению шаров, что способствует истиранию и дроблению

помещенного в барабан вещества.

Более тонкого диспергирования твердых и жидких материалов достигают в коллоидных мельницах различной конструкции. Принцип их действия основан на действии разрывающей центробежной силы на частицы суспензии или эмульсии в узком зазоре между ротором и статором, между вращающимися дисками.

В настоящее время широко применяется <u>ультразвуковой метод</u>, в котором диспергирование происходит под действием ультразвуковых колебаний (частота  $\sim 20000~\Gamma$ ц). Резкие изменения давления ( $\sim 100~M\Pi$ а) за малые промежутки времени ( $\sim 10^{-4}\text{-}10^{-5}~\text{c}$ ), чередование сжатия и расширения приводят к разрыву не только жидкостей, но и твердых тел.

### 13.3. Конденсационные методы получения

Диспергационными методами достичь высокой степени дисперсности не удается. Золи с размерами частиц  $\sim 10^{-6} \cdot 10^{-7}$  см получают конденсационными методами, не требующими значительных затрат внешней механической работы.

Важнейшими физическими методами получения дисперсных систем являются методы конденсации из паров и замены растворителя.

Наглядный пример конденсации из паров — образование тумана. При изменении параметров системы, например температуры, давление пара может стать выше равновесного давления пара над жидкостью или твердым телом, и в газе возникает новая жидкая или твердая фаза. Система становится гетерогенной, и образуется туман или дым. Таким образом, получают маскировочные аэрозоли (дымовые завесы), образующиеся при охлаждении паров оксида цинка, фосфора (V) и других веществ.

Лиозоли получают в процессе совместной конденсации паров веществ, образующих дисперсную фазу и дисперсионную среду.

В отличие от метода конденсации из паров, в методе замены растворителя изменяют другой параметр системы — состав среды. При этом химический потенциал компонента в дисперсионной среде становится больше равновесного, что приводит к образованию новой фазы. Так, если насыщенный раствор серы в этаноле влить в большой объем воды, то полученный спиртоводный раствор окажется уже пересыщенным. Это приведет к агрегации молекул серы с образованием частиц новой фазы. При вливании спиртового раствора канифоли в воду образуется «белый» золь канифоли, широко используемый для пропитки дерева, бумаги, других материалов.

В методе химической конденсации, в отличие от физической, вещество, образующее дисперсную фазу, получается в результате химической реакции. Любая химическая реакция, идущая с образованием новой фазы, может быть источником получения коллоидной системы.

В качестве примера можно привести следующий. В природе гидрокарбонат железа, растворимый в гидротермальных водах, при выходе на поверхность подвергается окислению и гидролизу:

$$4Fe(HCO_3)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3 + 8CO_2$$
.

Получающийся золь гидроксида железа (III) придает природным водам красно-коричневую (ржавую) окраску.

Известные реакции:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2NaCl$$
  
 $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$ 

в определенных условиях могут привести к получению почти прозрачных золей.

Для конденсационного получения высокодисперсной системы необходимо, чтобы концентрация вещества в растворе превышала его растворимость, то есть чтобы раствор стал пересыщенным. Однако для получения высокодисперсной системы, а не осадка, необходимым условием является и одновременное возникновение огромного числа зародышей дисперсной фазы. Под зародышем следует понимать минимальное количество дисперсной фазы, находящееся в равновесии со средой.

Для получения высокодисперсной системы необходимо, чтобы скорость образования зародышей намного превышала скорость роста кристаллов (выпадения осадка). Практически это достигается путем вливания концентрированного раствора одного компонента в очень разбавленный раствор другого или при очень интенсивном перемешивании.

### 13.4. Пептизация

<u>Пептизацией</u> называют переход в коллоидное состояние осадков, уже имеющих коллоидную степень дисперсности, образовавшихся при коагуляции (потере золем устойчивости). Пептизация отличается от диспергирования тем, что энергия затрачивается на работу против сил межмолекулярного взаимодействия, а не химических связей.

Пептизация может происходить в результате промывания осадка или под действием специальных веществ — <u>пептизаторов</u>. В простейшем случае пептизатор адсорбируется частицами осадка, имеющими коллоидную степень дисперсности, что ведет к преодолению сил сцепления между частицами. Частицы дисперсной фазы при этом равномерно распределяются во всем объеме жидкости. Таким образом, пептизация является процессом, как бы обратным коагуляции.

Для более детального понимания сути пептизации предлагаем читателю самостоятельно разобрать графики, приведенные на рис. 13.1.

Пептизация может играть и отрицательную роль. Например, при извлечении сахара из свеклы возможна пептизация пектина и других веществ, что затрудняет осуществление процесса.

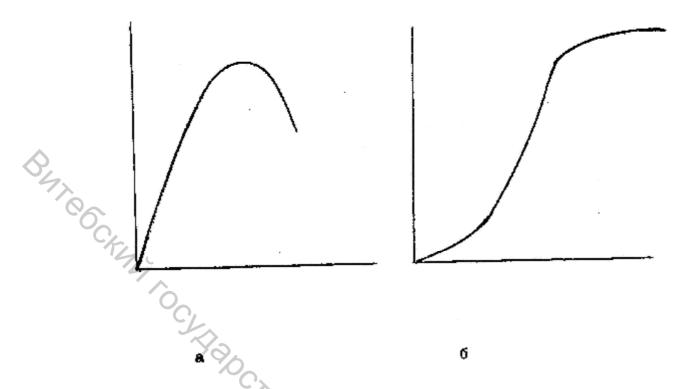


Рис. 13.1. Изменение количества пропептизировавшего или «растворившегося» осадка (отложено на оси ординат) от количества взятого осадка при постоянной массе пептизатора (а) и от концентрации пептизатора при постоянной массе взятого осадка (б).

### 13.5. Самопроизвольное диспергирование

В отдельных случаях твердое тело или жидкость могут самопроизвольно диспергироваться в жидкой среде с образованием коллоидной системы. Такие системы, получающиеся самопроизвольным диспергированнием, относятся к <u>лиофильным коллоидам</u>. К ним относят так называемые критические эмульсии (образуются самопроизвольно при температурах, близких к критической), например золи парафинов в углеводородах, водные растворы эмульволов (мыл).

Изменение поверхностной энергии Гельмгольца при диспергировании в изохорно-изотермических условиях равно:

$$dF = dU + dS_{1,2} \times S_{1,2} - TdS.$$

Изменение внутренней энергии при диспергировании, примерно, равно нулю, условием диспергирования является dF < 0:

$$dS_{1,2} \times S_{1,2} - TdS < 0. (13.1)$$

При малом значении межфазного поверхностного натяжения  $\mathbf{s}_{_{1,2}}$  и довольно большой температуре энтропийный член в неравенстве (13.1) может

превалировать, в результате чего может происходить самопроизвольное диспергирование.

Критическое поверхностное натяжение, то есть то, начиная с которого возможно диспергирование, рассчитывается по формуле:

$$\mathbf{S}_{KP} = \mathbf{g} \times \frac{\mathbf{k} \times \mathbf{T}}{\mathbf{a}^2},\tag{13.2}$$

где: ү - коэффициент пропорциональности.

а – размер частиц дисперснной фазы.

Из формулы (13.2) следует, что при а =  $10^{-6}$  см,  $\sigma_{KP} = 10^{-5}$  H/м, то есть самопроизвольное диспергирование возможно при  $\sigma_{1.2} < \sigma_{KP} = 10^{-5}$  H/м.

# 13.6. Методы очистки коллоидных систем. Диализ, электродиализ, ультрафильтрация

Полученные тем или иным способом дисперсные системы обычно очищают от примесей молекул или ионов. Среди методов очистки наиболее распространен и важен диализ. Суть его в том, что коллоидную систему помещают в сосуд, который отделен от другого сосуда с чистой дисперсионной средой полупроницаемой мембраной (пергамент, целлофан, керамика и т.п.). В результате односторонней диффузии (осмоса) все растворимые молекулярные компоненты удаляются (диализируют) через мембрану во внешний раствор. На диализе основана работа аппарата, называемого медиками «искусственная почка».

Если диализ проводят при приложении разности потенциалов, то он называется <u>электродиализом</u>. Электродиализ применяют для опреснения и очистки воды, вакцин, сывороток и т.п.

Еще один метод очистки — <u>ультрафильтрация</u> — представляет тот же диализ через мембрану-фильтр (фильтрация), но для ускорения процесса осуществляется при повышенном давлении.

Коллоидные системы, очищенные и стабилизированные, могут, несмотря на термодинамическую неустойчивость, существовать неопределенно долгое время. Так, красные золи золота, приготовленные в прошлом веке М. Фарадеем, до сих пор не подверглись видимым изменениям.

Следует отметить, что даже если очищенные системы не являются коллоидными, то оба метода (диализ и ультрафильтрация) являются коллоидно-химическими, так как в основу их разделения заложено применение высокодисперсных мембран.

# 13.7. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Основные понятия

Молекулярно-кинетическая теория, основы которой изучаются в курсах физики и общей химии, изучает законы самопроизвольного движения частиц. Некоторые свойства растворов обусловлены именно этим движением, то есть

определяются не химическим составом системы, а только числом частиц в единице объема (массы). К таким свойствам, называемым коллигативными, относятся осмос, диффузия, броуновское движение, изменение давления пара, температур кипения и замерзания.

В следующих параграфах мы рассмотрим молекулярно-кинетические свойства, характерные для коллоидных систем.

13.8. Броуновское движение
В 1828 г. Р. Броун наблюдал в микроскоп движение взвешенных в воде частиц цветочной пыльцы. Он установил, что оно свойственно любым частицам и проявляется тем интенсивней, чем выше температура, меньше масса частиц и вязкость среды.

Это движение вызвано столкновениями молекул среды со взвешенными в ней частицами дисперсной фазы. Если частица достаточно велика, то импульсы, обусловленные ударами молекул о ее поверхность, взаимно компенсируются. Однако, если ее размеры незначительны (типа коллоидных), то число ударов с одной стороны может стать большим, чем с другой; результирующая сила вызовет смещение частицы.

Таким образом, броуновское движение имеет молекулярно-кинетическую природу, то есть является следствием теплового движения молекул среды.

В качестве количественной характеристики броуновского движения принят средний сдвиг частицы  $(\Delta x)$  за время t, то есть отрезок горизонтальной прямой, соединяющей начальную точку движения (при t = 0) с положением частицы в момент времени t. (рис.13.2).

Для сферической частицы радиусом г при времени наблюдения t Эйнштейн вывел уравнение:

тейн вывел уравнение: 
$$D_{x}^{-2} = \frac{RT \times t}{3 \times p \times h \times r \times N_{A}}, \tag{13.3}$$
  $\eta$  - коэффициент вязкости среды. По уравнению (13.3) по экспериментально определенному среднему

где: η - коэффициент вязкости среды.

сдвигу можно вычислить радиус (r) частицы дисперсной фазы.

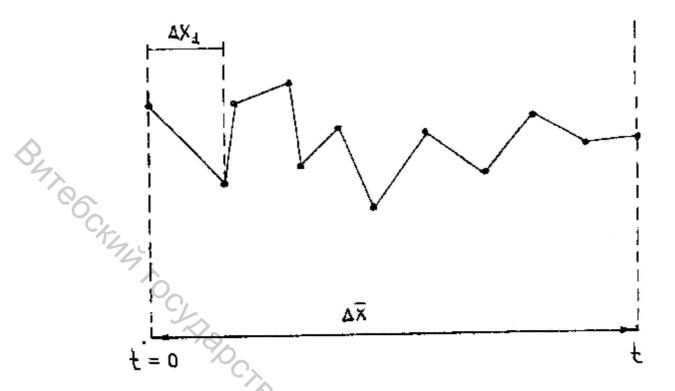


Рис. 13.2. Схема броуновского движения частицы в дисперсионной среде.

### 13.9. Осмотическое давление в золях

При разделении двух растворов разной концентрации полупроницаемой мембраной возникает поток молекул растворителя из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей, то есть осуществляется осмос – односторонняя диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану. Для идеальных растворов осмотическое давление подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$P = C \cdot R \cdot T$$
.

Применимо ли это уравнение к коллоидным системам? Термин «молярная концентрация» С в обычном понимании (число молей растворенного вещества в 1 л раствора) не применим к коллоидным системам. Концентрацией для них следует считать число частиц в единице объема дисперсной системы (так называемая частичная концентрация v). Таким образом, осмотическое давление разбавленных коллоидов можно найти по уравнению:

$$P = \frac{n}{N_A} \times \mathbf{R} \times \mathbf{T} = \mathbf{k} \times \mathbf{n} \times \mathbf{T}, \qquad (13.4)$$

$$k = \frac{R}{N_A}$$
 — константа Больцмана.

Поскольку частичная концентрация золей из-за сравнительно больших размеров частиц намного (на несколько порядков) меньше концентрации аналогичных молекулярных растворов, осмотическое давление их мало и осмос в этих системах практически не проявляется.

# **13.10.** Диффузия

Диффузией называется самопроизвольный процесс выравнивания концентраций частиц в результате их теплового хаотического движения (выравнивание химического потенциала каждого компонента системы). Диффузия необратима и идет до полного выравнивания концентраций, то есть до достижения системой максимума энтропии.

Количественно диффузия подчиняется <u>законам Фика</u>, первый из которых можно записать в виде:

$$\frac{dm}{dt} = -D \times S \times \frac{dC}{dx},$$
(13.5)

где:  $\frac{dm}{dt}$  – скорость диффузии,

 $\frac{dC}{dx}$  – градиент концентрации вдоль выбранного направления,

S – площадь, через которую идет диффузия,

$$D = \frac{R \times T}{\left(6 \times p \times h \times r \times N_A\right)} = \frac{k_{\scriptscriptstyle E} \times T}{\left(6 \times p \times h \times r\right)} - \text{коэффициент диффузии}.$$

Учитывая, что масса вещества, переносимого за единицу времени через сечение, равное единице площади, называется потоком диффузии  $i_D$ , первый закон Фика можно записать как

$$i_D = -D \times \frac{dC}{dx}.$$
 (13.6)

Определив коэффициент диффузии D, можно по уравнению (13.5) легко рассчитать радиус частицы и молярную массу вещества:

$$r = \frac{k \times T}{(6 \times p \times h \times D)};$$

$$M = \frac{4}{3} \times p \times r^{3} \times r \times N_{A}.$$
(13.7)

где k – табличная величина.

Второй закон Фика описывает скорость диффузии:

$$\frac{dm}{dt} = D \times \frac{d^2C}{dx^2}.$$
 (13.8)

Коэффициент диффузии является количественной характеристикой диффузии и представляет массу переносимого в единицу времени вещества через единичную площадь при градиенте концентрации, равном единице.

Коэффициент диффузии составляет  $\sim 10^{-5}$  для обычных молекул и  $\sim 10^{-7}$ - $10^{-9}$  см $^2$ /с для коллоидных частиц, то есть в коллоидных системах из-за больших размеров частиц обнаруживается лишь незначительная диффузия. Так, время прохождения коллоидной частицей 1 см составляет около трех лет, в то время как для молекул оно равно нескольким часам.

Таким образом, для коллоидных систем характерна весьма медленная, но измеримая диффузия, позволяющая, как было показано, определить размеры частиц.

### 13.11. Седиментационное равновесие. Уравнение Лапласа-Перрена

Частицы дисперсной фазы в дисперсных системах постепенно оседают, если плотность дисперсной фазы больше плотности дисперсионной среды, или всплывают под действием силы тяжести. Процесс оседания частиц в гравитационном поле называется седиментацией.

В результате этого процесса в системе устанавливается равновесие, называемое <u>седиментационным</u>, характеризующееся определенным распределением частиц по высоте.

Способность частиц дисперсной фазы сохранять равномерное распределение по всему объему системы называется седиментационной или кинетической устойчивостью. Грубодисперсные системы, например пыль, седиментационно неустойчивы и оседают, так как частицы в них настолько «тяжелы», что не могут осуществлять тепловое движение. Истинные растворы и газы обладают высокой кинетической устойчивостью. Золи по устойчивости занимают промежуточное положение.

Закон распределения частиц золя по высоте после установления седиментационно-диффузионного равновесия аналогичен барометрической формуле и носит название уравнения Лапласа-Перрена:

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{m \times g \times (h_2 - h_1) \times N_A}{R \times T} \times \frac{r - r_0}{r}, \qquad (13.9)$$

где: v – частичная концентрация,

или при плотности дисперсной фазы  $\rho$  много больше плотности дисперсионной среды  $\rho_0$ :

$$\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{m \times g}{k_E \times T} \times (h_2 - h_1). \tag{13.10}$$

Методом подсчета на двух уровнях ( $h_2$  и  $h_1$ ) и уравнением Лапласа-Перрена пользуются для определения массы, а, следовательно, объема и радиуса частицы.

Однако, изменение концентрации частиц золя по высоте в поле силы тяжести обычно невелико, что затрудняет применение этого метода. Для этой цели может быть исследовано седиментационное равновесие (проведен седиментационный анализ) в центробежном поле, ускорение которого значительно превышает g — ускорение свободного падения. Такие исследования проводят в ультрацентрифугах с очень большой скоростью вращения. В этом случае формула для расчета имеет вид:

$$\boldsymbol{M}_{d} = \boldsymbol{m} \times \boldsymbol{N}_{A} = \frac{2 \times \boldsymbol{R} \times \boldsymbol{T} \times \boldsymbol{g} \times \ln \frac{n_{1}}{n_{2}}}{\boldsymbol{w}^{2} \times (\boldsymbol{h}_{2}^{2} - \boldsymbol{h}_{1}^{2}) \times (\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_{0})},$$
(13.11)

где:  $M_d$  – молярная масса; w – частота вращения; h – высота, см.

<u>Ультрацентрифугирование</u> является основным методом определения молекулярной массы макромолекул.

Таким образом, молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем описываются теми же закономерностями, что и для истинных растворов, выражены значительно слабее вследствие малой частичной концентрации и позволяют экспериментально определить дисперсность коллоидной системы через радиус, массу, объем частицы, молярную массу.

### Вопросы для самоконтроля.

- 1. Чем обусловлены отличия и сходства высокодисперсных гетерогенных систем от истинных (молекулярных) растворов?
- 2. Как изменяется энергия Гиббса при получении дисперсных систем методом диспергирования, является ли этот процесс самопроизвольным, с точки зрения термодинамики?
- 3. Получение каких коллоидных систем и каким методом не требует затрат внешней механической работы?
- 4. Чем метод физической конденсации принципиально отличается от получения коллоидов методом химической конденсации?
- 5. Почему методами диспергирования практически невозможно получить дисперсные системы с размерами частиц меньше 1 мкм?
- 6. В чем особенности получения дисперсных систем методом пентизации по сравнению с диспергационными и конденсационными методами?
- 7. Как изменяются свободная поверхностная энергия и энтропия системы при получении лиофильных золей методом самопроизвольного диспергирования? Что это означает?
- 8. Для чего после получения дисперсных систем их обычно подвергают очистке?
- 9. Рассчитать радиус сферических частиц золя оксида алюминия в воде, если при 25 °C средний сдвиг за 1 мин составил 5,08·10<sup>-3</sup> см, вязкость дисперсионной среды равна 1·10<sup>-3</sup> Па с.
- 10. Рассчитать коэффициент диффузии и объем сферических частиц мела в воде при 298 К, если средний сдвиг частиц за 1 ч составил 0,04 см.
- 11. Рассчитать осмотическое давление золя золота со сферическими частицами радиусом 1·10<sup>-8</sup> м при 25 °C, если 0,1 г золота диспергировано в 10 л золя, плотность золота равна 19,3 г/мл.
- 12.3оль золота при 17 °C изотоничен водному раствору, содержащему 0,568 мг сахара в 10 л раствора. Рассчитать частичную (число частиц в 1 м³) концентрацию золя.
- 13. Рассчитать частичную концентрацию золя (число частиц в 1 л), если его осмотическое давление при 298 К равно 7,8 Па.
- 14. Рассчитать скорость оседания частиц в гравитационном поле, если их радиус  $1\cdot 10^{-7}$  м, плотность дисперсной фазы равна  $2\cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, плотность дисперсионной среды  $1\cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, ее вязкость равна  $1\cdot 10^{-3}$  Па·с.

### ЛЕКЦИЯ 14

## ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### 14.1.Оптические свойства дисперсных систем. Основные понятия

Результаты исследования оптических свойств дисперсных систем имеют большое значение для изучения их структуры, размеров и формы частиц, их концентрации. Оптические методы исследования охватывают широкую область

дисперсности, что позволяет изучать частицы, не видимые в обычный микроскоп.

При движении электромагнитной световой волны в дисперсной системе могут наблюдаться следующие явления: прохождение света, его преломление, отражение, рассеяние, поглощение. Для систем с коллоидной степенью дисперсности (размеры частиц дисперсной фазы намного меньше длины волны падающего света видимой части спектра,  $\lambda = 0.4-0.7$  мкм) наиболее характерны рассеяние (опалесценция, дифракция) и поглощение (абсорбция) света.

Рассмотрим более подробно эти явления.

### 14.2. Рассеяние света. Уравнение Рэлея. Нефелометрия

Явление рассеяния света дисперсными системами подробно исследовал Тиндаль (1868 г.). Он обнаружил, что в коллоидных растворах при освещении их сбоку наблюдается образование переливчатого (обычно голубоватого) светящегося конуса, который получил название конуса Тиндаля. Это явление называется опалесценцией и обусловлено рассеянием света вследствие его дифракции в микронеоднородной дисперсной системе.

Благодаря светорассеянию коллоидные растворы легко отличить от молекулярных или ионных. При наблюдении сбоку при пропускании света жидкость или молекулярные растворы (гомогенные системы) представляются оптически пустыми, в то время как коллоидные системы дают светящийся конус Тиндаля. Нехарактерно светорассеяние ДЛЯ грубодисперсных систем, так как в этом случае длина волны падающего света меньше размеров частиц дисперсной фазы.

их, не погламением Рэлея:  $I = I_0 \times \frac{24 \times p^3 \times n \times V^2}{I^4} \times \frac{æ}{e} \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \frac{\ddot{o}^2}{g}, \qquad (1)$ Для сферических, не поглощающих свет, непроводящих частиц Рэлей получил выражение для интенсивности всех направлениях, называемое уравнением Рэлея:

$$I = I_0 \times \frac{24 \times p^3 \times n \times V^2}{l^4} \times \mathop{\mathbb{E}}_{\stackrel{\circ}{e}} \frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \mathop{\stackrel{\circ}{\theta}}^2,$$
 (14.1)

где:  $I_0$  – интенсивность падающего света;

I – длина его волны;

n — частичная концентрация золя;

V – объем частицы;

 $n_1$  и  $n_0$  – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды, соответственно.

Из уравнения Рэлея можно сделать следующие выводы.

- 1. Величина интенсивности рассеянного света сильно возрастает с увеличением разности в показателях преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды.
- 2. При постоянной массовой концентрации ( $C = v \cdot V \cdot \rho$ ) интенсивность рассеянного света пропорциональна объему частиц, а, следовательно, кубу

линейного размера частицы. Пользуясь формулой (14.1), можно определить объем и радиус частицы.

Метод измерения интенсивности рассеянного света называется  $\frac{\text{нефелометрией}}{\text{нефелометрией}}$  (от греч. —  $\text{ve}\phi\text{o}\xi$  — облако, туча). Приборы для измерения светорассеяния называются  $\frac{\text{нефелометрами}}{\text{нефелометрами}}$  и по принципу устройства и действия близки к колориметрам с той лишь разницей, что наблюдение ведется на темном фоне при боковом освещении.

- 3. Интенсивность рассеянного света пропорциональна частичной концентрации золя. Это позволяет использовать нефелометрию для количественного анализа золей с частицами постоянного размера. При этом исходную концентрацию  $C_{d,1}$  находят из формулы:  $\frac{C_{d,1}}{C_{d,2}} = \frac{I_1}{I_2}$ , где индекс 2 относится к стандартному раствору.
- 4. Светорассеяние обратно пропорционально четвертой степени длины волны падающего света. Это означает, что при прохождении света дисперсной системой преимущественно должны рассеиваться короткие волны синей и фиолетовой части видимого света. Именно этим объясняется голубоватый цвет табачного дыма, керосина, снятого молока, неба.

Рассматривая такого типа дисперсные системы в проходящем свете, мы наблюдаем оранжево-красные оттенки, связанные с рассеянием фиолетовой части спектра и очень слабым рассеянием оранжево-красной (с большей длиной волны) части видимого света. По этой причине небесные светила вблизи горизонта имеют красноватый цвет. Малое рассеяние ИК- и коротких радиоволн используют в локации.

### 14.3. Поглощение света и окраска золей

Поглощение света дисперсными системами подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бэра:

$$I = I_0 \times 10^{-eCl}$$

или

$$\mathcal{A} = \lg \frac{I_0}{I} = e \times C \times l.$$

Напомним, что  $e = \lg \frac{I_0}{I}$  - молярный коэффициент погашения или экстинкция при C = 1 моль/л, l = 1 см; экстинкция — постоянная для данного вещества величина.  $T = \frac{I}{I_0}$  - коэффициент пропускания или относительная прозрачность раствора.

Уравнение Бугера-Ламберта-Бэра применимо только к высокодисперсным золям, если концентрация дисперсной фазы невелика и слой жидкости не слишком большой.

Поглощение видимого света золями является причиной интенсивной окраски многих из них.

### 14.4. Ультрамикроскопия

Ультрамикроскопия – метод исследования дисперсных систем, основанный на светорассеянии позволяет наблюдать частицы, обнаруживаемые обычным микроскопом, разрешающая сила которого ATROCK44

$$d = \frac{1}{2 \times n \times \sin \frac{a}{2}} \times 0.1 \text{ MKM} = 10^{-5} \text{ cM}.$$

Ультрамикроскоп основан на наблюдении светорассеяния в обычном микроскопе. Применение его позволяет наблюдать или фиксировать частицы с размерами до  $\sim 3$  нм =  $3\cdot10^{-7}$  см, охватывая почти всю область коллоидной степени дисперсности.

Принцип действия ультрамикроскопа заключается в следующем. На дисперсную систему сбоку направляют луч света и с помощью микроскопа наблюдают свет, рассеянный отдельными частицами, то есть конус Тиндаля. На темном фоне коллоидные частицы представляются в виде светящихся точек.

Отметим, что еще большей разрешающей способностью обладает электронный микроскоп, в котором пучок электронов проходит через исследуемый объект. Увеличенное изображение проецируется на светящийся экран или фотографируется. Электронный микроскоп позволяет, в отличие от ультрамикроскопа, наблюдать не отблески частиц, а действительные частицы, непосредственно фиксируя при этом их размеры и форму.

### 14.5. Электрические свойства дисперсных систем. Образование и строение двойного электрического слоя на поверхности частицы

Электрические свойства дисперсных систем обусловлены наличием у частиц дисперсной фазы электрического заряда, обусловленного образованием их поверхности двойного электрического слоя (ДЭС) из ионов, возникающего либо в результате избирательной ионной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в избытке (рис.), либо в результате ионизации поверхностных молекул вещества дисперсной фазы (рис.).

Так, если частица иодида серебра находится в растворе иодида калия, взятого в избытке, то на поверхности начнется избирательная адсорбция ионов йода. Далее на отрицательно заряженной поверхности начнут адсорбироваться ионы противоположного знака - катионы калия, часть из которых диффузия будет заставлять переходить в объем.

Во втором случае, молекулы диоксида кремния, находящиеся на поверхности, частично взаимодействуют с водой, образуя кремниевую кислоту:

$$H_2O + SiO_2 \hat{\mathbf{U}} H_2SiO_3$$
,

которая в незначительной степени ионизируется в дисперсионной среде:

$$H_2SiO_3 \hat{\mathbf{U}} 2H^+ + SiO_3^{2-}$$
.

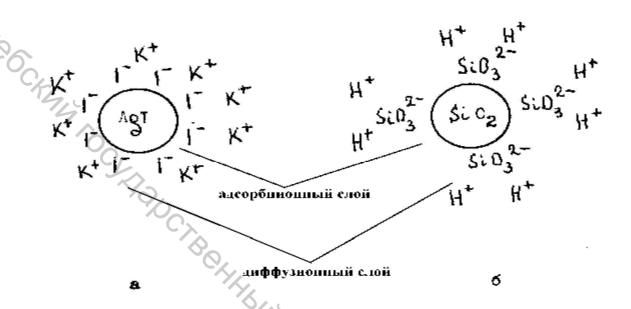


Рис. 14.1. Схема образования ДЭС вокруг частицы иодида серебра в результате избирательной ионной адсорбции ( а ) и диоксида кремния в результате ионизации поверхности (б).

При этом силикат-анионы, как родственные, остаются на поверхности, составляя её отрицательный заряд, а катионы водорода переходят в раствор.

Ионы, обусловливающие заряд поверхности (в наших примерах  $I^-$  и  $SiO_3^{2^-}$ ) называются потенциалопределяющими ионами, а ионы, адсорбирующиеся на заряженной поверхности, – противоионами ( $K^+$ ,  $H^+$ ).

Для описания электрических свойств дисперсных систем необходимо рассмотреть структуру ДЭС. Первую количественную теорию ДЭС разработал Гельмгольц (1879 г.). Он рассматривал ДЭС как плоский конденсатор, одна обкладка которого находится на поверхности твердого вещества, а другая, с противоположным зарядом, - в жидкости параллельно поверхности на расстоянии длины молекулы от нее (рис. 14.2).

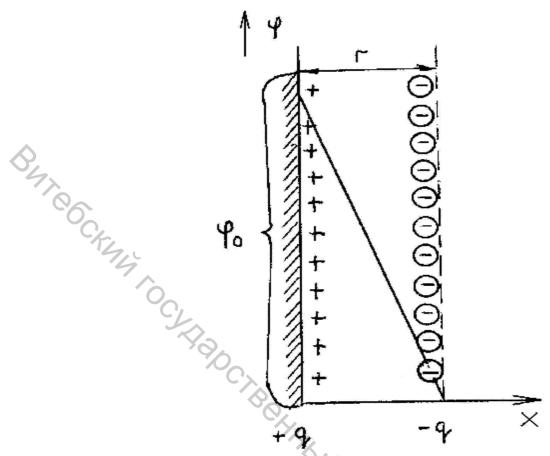


Рис. 14.2. Двойной электрический слой и изменение потенциала по теории Гельмгольца.

Потенциал ф уменьшается линейно с расстоянием х от поверхности, значение поверхностного заряда определяется формулой:

$$q = \frac{e}{4 \times p \times r} \times j_0, \qquad (14.2)$$

где: є – абсолютная диэлектрическая проницаемость среды, заполняющей пространство между обкладками конденсатора;

 $\phi_0$  – разность потенциалов между дисперсной средой и раствором;

r – расстояние между обкладками конденсатора.

Основным недостатком этой теории является то, что толщина ДЭС мала и молекулярным что соответствует приближается размерам, не К экспериментальным фактам. Теория Гуи (1910 г.) – Чэпмена (1913 г.) в значительной степени устраняет недостатки теории Гельмгольца. Эта теория основана на идее подвижности ионов внешней обкладки (противоионов). Электростатическое притяжение их к поверхности уравновешивается тепловым движением ионов, стремящихся рассеяться по всему объему жидкости. В непосредственной близости от межфазной границы раздела преобладает действие электрического поля. С удалением от границы раздела сила этого поля убывает и все сильнее проявляется рассеивание противоионов по объему, и концентрация их падает. Таким образом, возникает равновесный диффузный

<u>слой</u> противоионов (рис.), то есть слой раствора с измененными концентрациями ионов вблизи поверхности называется диффузным. Причина пространственной размытости этого слоя — диффузия. В зависимости от условий его толщина меняется от нескольких нм до сотен мкм.

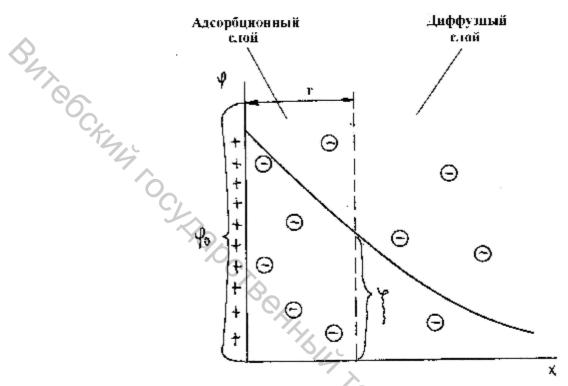


Рис. 14.3. Двойной электрический слой и изменение потенциала по теории Гуи-Чэпмена.

Концентрация  $C_i$  противоионов в растворе вблизи поверхности определяется законом Больцмана:

$$C_{+} = C_{\pm} \times \exp\left(-F \times z \times j_{x}/R \times T\right)$$

$$C_{-} = C_{\pm} \times \exp\left(F \times z \times j_{x}/R \times T\right)$$
(14.3)

где:  $C_{\Psi}$  – концентрация электролита на бесконечно большом расстоянии от твердой фазы при  $\phi_{\infty}=0$ ;

F – число Фарадея (96486,7 Кл/моль);

z — валентность иона;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

 $C_+$  и  $C_-$  - концентрации положительных и отрицательных ионов в точке, потенциал которой равен  $\boldsymbol{j}_x$  .

### 14.6. Потенциал поверхности. Электрокинетический потенциал

Потенциал, определяемый зарядом твердой фазы, то есть возникающий на границе раздела твердое тело - жидкость, называется <u>поверхностным</u> или <u>электротермодинамическим потенциалом</u>; на рис. он обозначен символом  $\phi_0$ .

Распределение потенциала в ДЭС показано на рис., из которого видно, что при  $x = \infty$ ,  $\phi_x = 0$ ; при x = 0,  $\phi_x = \phi_0$ . Прямых методов измерения  $\phi$ , а, следовательно, и  $\phi_0$  нет. Однако можно измерить так называемый электрокинетический или  $\zeta$  - дзета-потенциал.

Дзета-потенциал определяется как потенциал границы скольжения фаз или потенциал на границе адсорбционный - диффузный слой и является однозначной характеристикой электрокинетических свойств данной границы раздела.

Отметим, что граница скольжения устанавливается при относительном перемещении фаз, например при течении жидкости вдоль твердой поверхности. Можно полагать, что она проходит на расстоянии  $\Delta$  от поверхности (рис.).

Еще раз подчеркнем, что величина и знак дзета-потенциала определяют электрокинетические явления, которые мы рассмотрим ниже.

# 14.7. Изменение ДЭС и потенциала под действием электролитов. Явление перезарядки поверхности

Рассмотрим влияние на строение ДЭС и величины электротермодинамического  $\varphi_0$  и электрокинетического  $\zeta$  потенциалов <u>индифферентных электролитов</u>, то есть тех, которые не изменяют знака и величины заряда и потенциала поверхности, то есть специфически поверхностью не адсорбируются (например, добавление раствора нитрата натрия к золю иодида серебра).

В этом случае общий скачок поверхностного потенциала  $\phi_0$  не изменяется (рис.14.5). С ростом концентрации электролита происходит «сжатие» диффузного слоя, так как диффузия заставляет идти противоионы в адсорбционный слой, абсолютное значение дзета-потенциала  $\zeta$  при этом уменьшается. При достаточно больших концентрациях электролита ДЭС сожмется до монослоя и превратится в слой Гельмгольца, дзета-потенциал станет равным нулю. Отметим, что чем выше абсолютное значение зарядов ионов вводимого электролита, тем он сильнее сжимает ДЭС и уменьшает дзета-потенциал.

При добавлении к золю электролитов, содержащих многозарядные ионы, заряд которых противоположен по знаку заряду дисперсной фазы, эти ионы втягиваются в адсорбционный слой из-за сильного электростатического притяжения и большой адсорбируемости. Многозарядные ионы могут адсорбироваться в таком количестве, что не только нейтрализуют заряд поверхности, но и перезаряжают частицу (рис.). Это явление называется перезарядкой поверхности. Примером подобного типа влияния электролита на ДЭС может быть добавление хлорида железа (III) к отрицательно заряженному золю иодида серебра.

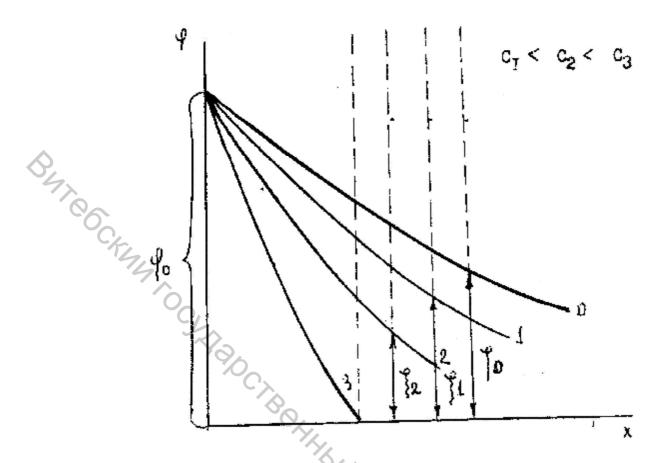


Рис. 14.4. Влияние индифферентного электролита на ДЭС и электрокинетический потенциал.

Введение электролитов, ионы которых способны достраивать кристаллическую решетку твердой фазы или неиндифферентных, можно свести к двум случаям.

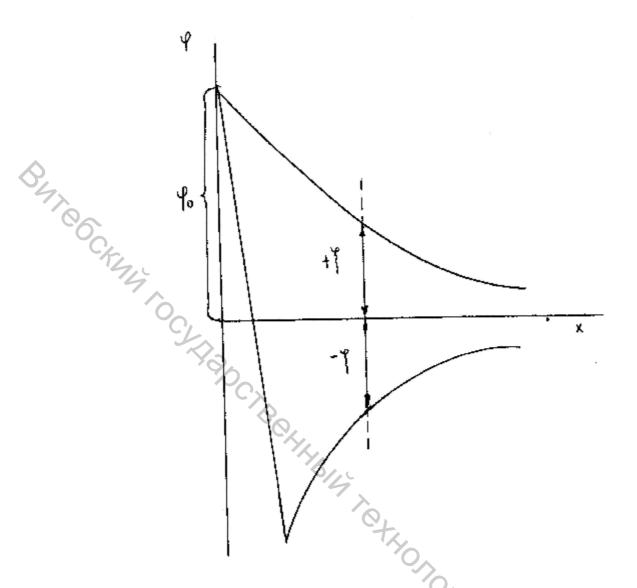


Рис. 14.5. Изменение ДЭС и потенциала при введении сильноадсорбирующихся ионов электролита, противоположно заряженных поверхности.

В первом случае потенциалопределяющий ион вводимого электролита вследствие адсорбции на поверхности может повышать электротермодинамический потенциал  $\phi_0$ , а находящийся с ним в паре индифферентный ион противоположного знака — сжимать диффузный слой. При малых концентрациях преобладает первая тенденция, при больших — вторая. При этом электрокинетический потенциал сначала растет, а потом падает (рис. 14.6). Этот случай реализуется при добавлении, например, нитрата серебра к положительно заряженному золю иодида серебра.

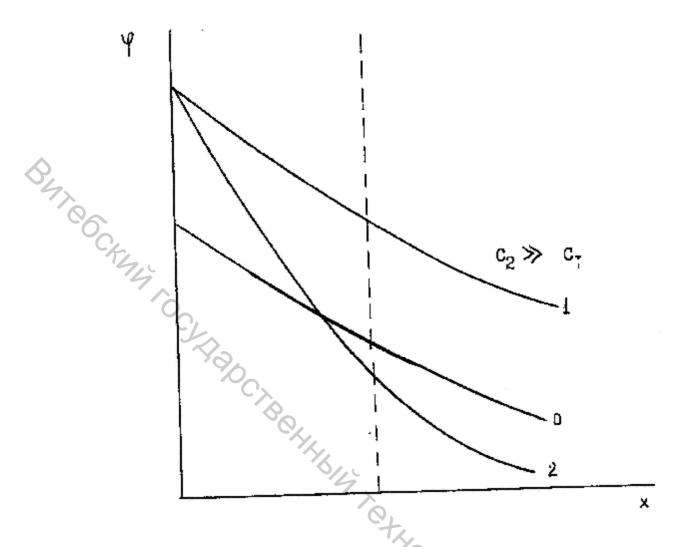


Рис. 14.6. Влияние на ДЭС и потенциал электролита, содержащего потенциалопределяющие ионы.

Второй случай можно осуществить, если вводить в систему электролит, содержащий ионы, входящие в состав поверхности, но противоположные по знаку потенциалопределяющим, например раствор иодида калия добавлять к положительно заряженному золю иодида серебра. Здесь возможна перезарядка поверхности в результате избирательной ионной адсорбции ионов электролита, родственных поверхности. При этом и электротермодинамический, и электрокинетический потенциалы поменяют свои знаки на противоположные (рис.14.7).

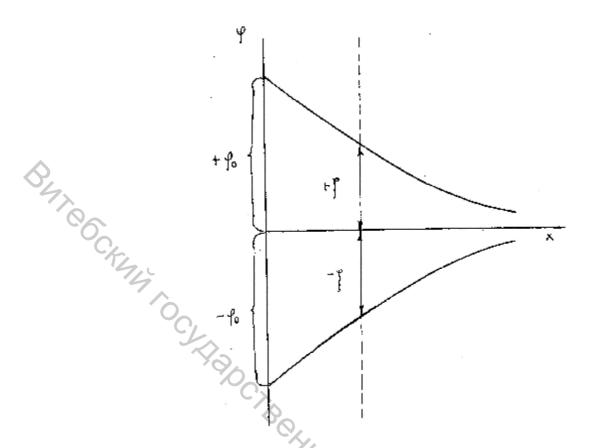


Рис. 14.7. Влияние на ДЭС и потенциал неиндифферентного электролита, содержащего родственные поверхности ионы, противоположные по знаку потенциалопределяющим.

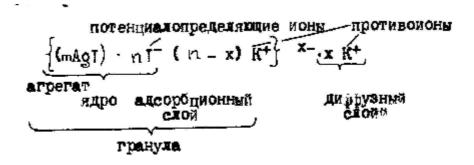
Отметим, что, кроме электролитов, на величину дзета-потенциала влияют температура, pH среды, концентрация дисперсной фазы, природа дисперсионной среды.

### 14.8. Строение коллоидной частицы

Электронейтральная частица дисперсной фазы называется мицеллой. В качестве примера рассмотрим строение мицеллы золя иодида серебра, полученного реакцией раствора нитрата серебра с избытком раствора иодида калия:

$$KI + AgNO_3 = AgI - +KNO_3$$
.

Коллоидная частица может формироваться только из вещества, плохо растворимого в дисперсионной среде, то есть из иодида серебра в нашем примере. Поскольку иодид калия взят в избытке, на твердой поверхности AgI будет происходить избирательная адсорбция иодид-анионов, которая приведет к тому, что поверхность зарядится отрицательно. На отрицательно заряженной поверхности начнется адсорбция ионов противоположного знака, а именно – ионов калия, часть из которых будет находиться в диффузном слое. Формула мицеллы золя будет выглядеть следующим образом:



Дадим понятия составляющим частям мицеллы и разберем ее строение. Конгломерат нескольких нерастворимых в дисперсионной среде молекул называется <u>агрегатом</u>. Агрегат всегда электронейтрален. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами называется ядром. Ядро может нести как положительный, так и отрицательный заряд.

Ионы, противоположные по знаку потенциалопределяющим, называются противоионами. Противоионы, довольно прочно связанные с поверхностью (ядром) адсорбционными и электростатическими силами, называются противоионами адсорбционного сдоя. Остальные противоионы, находящиеся ближе к периферии мицеллы и непрочно связанные с поверхностью, образуют диффузный слой.

Ядро вместе с противоионами адсорбционного слоя называется <u>гранулой</u> или коллоидной частицей. Знак заряда гранулы, как правило, совпадает со знаком заряда потенциалопределяющих ионов.

Мицелла, в целом, всегда электронейтральна.

Еще раз обратим внимание читателей на то, что все ионы, входящие в состав мицеллы, берутся из того электролита, который был взят в избытке.

Приведем формулы еще нескольких мицелл, предоставив читателю самостоятельно назвать их составные части и разобраться в их строении.

Формула золя положительно заряженного иодида серебра:

$$\{(AgI)_m \times nAg^+ \times (n-x) \times NO_3^-\}^{x+} \times xNO_3^-$$

Формула золя диоксида кремния, полученного ионизацией поверхностных слоев агрегата:

$$\left\{\left(SiO_{2}\right)_{m}\times nSiO_{3}^{2-}\times 2\times\left(n-x\right)\times H^{+}\right\}^{2x-}\times 2xH^{+}.$$

При достаточной концентрации электролита мицелла может не иметь диффузного слоя, то есть все противоионы находятся в адсорбционном слое, и x=0. При этом заряд гранулы становится нулевым, и говорят, что мицелла находится в <u>изоэлектрическом состоянии</u>.

### 14.9. Электрокинетические явления

<u>Электрокинетические явления</u> были открыты русским ученым Ф. Рейсом в 1808 г. К ним относятся, как следует из названия, явления движения частиц

дисперсной фазы и дисперсионной среды под действием электрического поля и возникновения разности потенциалов при движении частиц. Именно потому, что в них обнаруживается взаимосвязь между электрическим полем и полем скоростей (кинетическим), они стали называться электрокинетическими. Электрокинетические явления включают в себя электрофорез, электроосмос, потенциал течения (протекания), потенциал оседания или седиментации (эффект Дорна). Перемещение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется электрофорезом, а дисперсионной среды — электроосмосом. Обратным электроосмосу является потенциал течения — возникновение разности потенциалов при продавливании (движении) дисперсионной среды через пористую диафрагму (дисперсную фазу). Потенциал оседания — возникновение разности потенциалов при оседании частиц — обратен электрофорезу.

Электрокинетические явления объясняются тем, что существует ДЭС. Действительно, разноименность зарядов фаз приводит в случае неподвижного пористого тела к перемещению противоионов вместе с жидкой фазой (электроосмос) к соответствующему электроду или к движению заряженных частиц дисперсной фазы, если она не закреплена, к другому электроду (электрофорез). Действие же внешней механической силы (давления) вызывает вынос подвижного заряда диффузного слоя и приводит к возникновению разности потенциалов (потенциал протекания или потенциал течения).

Электрокинетические явления должны проявляться тем сильнее, чем больше подвижный заряд диффузного слоя (заряд гранулы), то есть потенциал границы скольжения или электрокинетический потенциал. Таким образом, дзета-потенциал определяет и является мерой интенсивности электрокинетических явлений. С другой стороны, измеряя параметры электрокинетических явлений, можно вычислить дзета-потенциал. Так, если напряженность (градиент поля) обозначить Н = E/I (E — напряжение, 1 — расстояние между электродами), скорость движения частиц в поле U при электрофорезе описывается уравнением Гельмгольца-Смолуховского:

$$U = \frac{e \times z \times H}{4 \times p \times h}.$$
 (14.4)

Скорость движения, отнесенная к единице градиента приложенного потенциала  $U_0 = U/H$  называют <u>электрофоретической подвижностью</u> (м²/В·с в системе СИ), тогда уравнение (14.4) принимает вид:

$$U_0 = \frac{e \times z}{4 \times p \times h}.$$
 (14.5)

Решая уравнение (14.4), получаем формулу для расчета дзета-потенциала:

$$z = \frac{4 \times p \times h \times U}{e \times H}.$$
 (14.6)

Для сферических расчета дзета-потенциала частиц ПО электрофоретическим данным в системе СИ используют формулу:

$$z = \frac{2 \times p \times n \times U_0}{3 \times e \times e_0}, \tag{14.7}$$

где:  $e_0 = 8,85 \times 10^{-12} \frac{\phi}{M}$  — диэлектрическая постоянная вакуума;  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость вещества между обкладками конденсатора.

### 14.10. Практическое значение электрокинетических явлений

Электрокинетические явления находят широкое применение практической деятельности человека.

Так, электрофорез применяют для разделения и анализа белков, выделения и очистки лекарственных веществ и т.п.

В технике электрофорез применяют для нанесения тонкого слоя частиц коллоидных размеров на поверхность, для покрытия металлических деталей каучуком и другими полимерами, при окраске различных конструкций.

В производстве современной вычислительной техники электрофорез применяется для изготовления дисплейных приборов – выходных приборов отображения информации.

Электроосмос используют для обезвоживания пористых материалов и конструкций, из них состоящих (плотин гидротехнических сооружений, торфа, древесины, стен сырых зданий). Разрабатываются способы интенсификации добычи нефти путем использования электроосмоса в процессе вытеснения нефти сырой водой из коллекторов.

Электрокинетические явления широко используются в исследовательской деятельности для определения дзета-потенциала.

В настоящее время ведутся работы по изучению использования явлений 4BOOCHIO, потенциала течения и седиментации для получения энергии.

### Вопросы для самоконтроля.

- 1. Укажите причины, по которым для ультрамикрогетерогенных дисперсных систем наиболее характерно рассеяние света.
- 2. Как определить, присутствуют ли в водопроводной воде высокодисперсные, не видимые глазом примеси?
- 3. Какую окраску и почему будет иметь золь водной канифоли в проходящем (прямом) и отраженном (боковом) свете?
- 4. Почему запрещающий сигнал светофора всегда красный, а разрешающий может иметь любую другую окраску?
- 5. Пересчитайте следующие пропускания T, выраженные в %: 100, 50, 0 в оптическую плотность D; оптические плотности D: 0,0, 1,0, 2,0,  $\infty$  в пропускания T, выражаемые в %.
- 6. С вомощью какой микроскопии можно «видеть» частицы дисперсной фазы любых дисперсных систем?
- 7. Какие основные факторы определяют знак и величину электротермодинамического потенциала поверхности?
- 8. Может ли электрокинетический потенциал быть равен нулю, больше, меньше электротермодинамического потенциала?
- 9. Что понимают под термином «перезарядка коллоидной частицы», и под действием чего она может происходить?
- 10. Какой объем 0,006 Н раствора бромида калия необходимо прибавить к 20 мл 0,006 М раствора нитрата серебра для получения отрицательно заряженного золя? Запишите формулу его мицеллы. Каким методом получен золь?
- 11. Экстинкция (доля света, рассеиваемая единицей объема) дисперсной системы с непоглощающими сферическими частицами равна 0,0284, концентрация дисперсной фазы 1,19·10<sup>21</sup> м<sup>-3</sup>, коэффициенты преломления дисперсионной среды и дисперсной фазы равны, соответственно, 1,58 и 1,62, длина волны падающего света 628 нм. Определить радиус частиц дисперсной фазы.

- 12. Какой должна быть молярная концентрация гексацианоферрата (Ш калия, чтобы при добавлении к 50 мл его раствора 20 мл 0.03 П рыш твора хлорида железа (III) образовался положительно заряженный чоль берлинской лазури? Запишите формулу мицеллы полученного золя.
- 13.Вычислите концентрацию частиц дисперсной фазы (в м-3), обеспечи вающую прозрачность не менее 0,7 в кювете длиной 5 см при радпуни частиц сионной среды, рав... дающего света 500 нм. частиц 1·10<sup>-5</sup> м, показателях преломления дисперсной фазы и диспер сионной среды, равных 1,62 и 1,60, соответственно, длине волны на
  - 14. Составьте формулу мицеллы золя берлинской лазури, если в электрическом поле противоионы диффузного слоя вместе с дисперсионной средой золя движутся к аноду.
  - 15.Скорость электрофореза частиц золя оксида алюминия в воде рашия 5,56-10-6 м/с. Рассчитайте электрокинетический потенциал системы если напряженность поля равна 500 В/м, вязкость среды —  $1.10^{-1}$  Пата ее диэлектрическая проницаемость равна 81. Частицы дисперсной фи

# ее диэлектрическая проницаемость равна 81. Частицы дисперсной физы считать сферическими. ЛЕКЦИЯ 15 АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ СИСТЕМ. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

15.1. Термодинамические основы устойчивости лиофильных и лиофобных дисперсных систем

Устойчивость дисперсной системы характеризуется неизменностью во

времени дисперсности и равномерного распределения дисперсной фазы в среде.

Проблема устойчивости — одна из самых сложных и важных в коллоидной химии — это проблема «жизни и смерти» дисперсной системы. Сразу же отметим резкое различие в отношении устойчивости лиофильных и лиофобных коллоидов.

Напомним, что лиофильные коллоиды диспергируются самопроизвольно, образуя термодинамически агрегативно устойчивые дисперсные системы; изобарно-изотермический и изохорно-изотермический потенциалы при этом уменьшаются:

$$dG(dF) < 0$$
.

Увеличение энтропии в процессе диспергирования способствует уменьшению свободной энергии, т.к. система переходит к более вероятному равномерному распределению дисперсной фазы в среде; изменение энтропии при смещении больше нуля.

Изменение внутренней энергии складывается из затрат на разрыв межмолекулярных связей и выигрыша в результате межфазного сольватационного взаимодействия.

Для лиофилъных систем изменение внутренней энергии, обычно, или меньше, или ненамного больше нуля, но TdS > dU и dF < 0. Усиление взаимодействия дисперсной фазы со средой (увеличение лиофильности) уменьшает внутреннюю энергию системы и способствует самопроизвольному диспергированию.

Лиофобные коллоиды, наоборот, характеризуются энергией связи внутри дисперсной фазы значительно большей, чем энергия межфазного взаимодействия, эта разность не компенсируется энтропийным фактором, для них:

$$dG(dF) > 0$$
.

Диспергирование в этом случае осуществляется либо за счет внешней работы, либо за счет других процессов, протекающих в системе. Образующиеся дисперсии термодинамически неустойчивы и характеризуются высокими значениями поверхностного натяжения на межфазной границе.

Несмотря на термодинамическую неустойчивость (dF > 0), многие лиофобные коллоиды оказываются устойчивыми кинетически, т.е. заметно не изменяются в течение длительного времени. Ниже мы рассмотрим устойчивость дисперсных систем более подробно.

### 15.2. Типы устойчивости дисперсных систем

Различают седиментационную (кинетическую), агрегативную и фазовую устойчивость.

Седиментационной называют устойчивость дисперсной фазы по отношению к действию силы тяжести. Нарушение ее приводит к оседанию (седиментации) или всплыванию частиц дисперсной фазы.

Агрегативная устойчивость может быть определена как способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности дисперсной фазы. Потеря ее приводит к слипанию (агрегации) частиц, образованию более крупных агрегатов И сопровождается автоматически потерей седиментационной устойчивости разделением cпоследующим фаз (выпадением осадка), т.е. дисперсная система перестает существовать, гибнет. Фазовой устойчивостью обладают структурированные системы, которые мы отдельно рассмотрим ниже.

Факторы агрегативной устойчивости подразделяются на межфазное поверхностное термодинамические (снижают натяжение И свободную поверхностную энергию) и кинетические (препятствуют сближению частиц дисперсной фазы). Основным фактором устойчивости лиофобных коллоидов является электростатический фактор, обусловленный силами отталкивания заряженных (за счет образования ДЭС) частиц дисперсной фазы. Нетрудно установить, что чем больше абсолютные значения заряда гранулы или дзета-потенциала, тем в большей степени этот фактор устойчивости способствует «выживанию» дисперсной системы. Адсорбционно-сольватный наличием сольватной оболочки, фактор обусловлен препятствующей сближению частиц. Этот фактор доминирует в лиофилизированных системах. Оба названных фактора взаимосвязаны, т.к. увеличение потенциала и заряда поверхности способствует развитию сольватных оболочек.

На устойчивость коллоидной системы может влиять и механическая прочность оболочки, возникающей по тем или иным причинам на поверхности частицы. Это обусловливает наличие структурно-механического фактора устойчивости. Поверхностно-активные вещества, создающие в результате адсорбции структурно-механический барьер, называются стабилизаторами. Длинные и гибкие молекулы ПАВ могут адсорбироваться на поверхности коллоидной частицы. Стабилизация в этом случае происходит и счет отталкивания гибких участков углеводородных цепей молекул, «торчащих» в среду, и обусловлена так называемым энтропийным фактором устойчивости.

И, наконец, гидродинамический фактор устойчивости обусловлен затратами энергии на выдавливание дисперсионной среды при сближении частиц дисперсной фазы.

Нетрудно установить, что энтропийный фактор является термодинамическим, а гидродинамический — чисто кинетическим фактором устойчивости. Остальные факторы — смешанные, т.е. одновременно снижают межфазное поверхностное натяжение и препятствуют сближению частиц.

Реальная устойчивость дисперсной системы определяется действием сразу нескольких факторов агрегативной устойчивости.

### 15.3. Коагуляция лиофобных дисперсных систем. Основные понятия

Потеря агрегативной устойчивости дисперсной системы, которая идёт с уменьшением удельной поверхности системы, называется коагуляцией. Коагуляция может вызываться разнообразными причинами, но чаще всего происходит под действием электролитов.

Различают быструю и медленную коагуляцию. При быстрой – все сближения частиц заканчиваются их слипанием. При медленной – вследствие сохранения на частицах ДЭС или его остатков, сольватных оболочек и т.п. слипание происходит только в результате наиболее удачных столкновений. Образовавшиеся в результате коагуляции агрегаты представляют собой осадки различной структуры.

Слияние капелек дисперсной фазы называется коалесценцией.

#### 15.4. Кинетика быстрой коагуляции

Теория кинетики быстрой коагуляции была развита в трудах М. Смолуховского.

Еще раз отметим, что при быстрой коагуляции все столкновения эффективны и скорость процесса подчиняется кинетическому уравнению реакции второго порядка:

$$-\frac{d\mathbf{n}}{dt} = \mathbf{8} \times \mathbf{p} \times \mathbf{R} \times \mathbf{\mathcal{I}} \times \mathbf{n}^2 = \mathbf{k} \times \mathbf{n}^2, \qquad (15.1)$$

где: n – суммарная концентрация частиц в данный момент времени,

k – константа скорости коагуляции,

 $\mathcal{I}$  – коэффициент диффузии,

**R** – эффективный радиус, равный удвоенному радиусу частиц дисперсной фазы.

Интегрирование и решение уравнения 15.1 приводит к выражению:

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{n_o}}{\mathbf{1} + \mathbf{k} \times \mathbf{n_o} \times \mathbf{t}},\tag{15.2}$$

 $n = \frac{\Pi_o}{1 + k \times n_o \times t}$ , (15.2) где:  $n_o$ - первоначальное число частиц в дисперсной системе, или, если ввести время половинной коагуляции  $Q = \frac{1}{k \times n_o} = \frac{3 \times h}{8 \times k \times T \times n_o}$ , т.е.

время, в течение которого общая концентрация частиц уменьшается в 2 раза, можно записать:

$$k \times n_0 = \frac{1}{Q}$$
.

Тогда уравнение 15.2 можно представить так:

$$n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{Q}}.$$
 (15.3)

По теории Смолуховского первоначальные одинарные частицы (частицы первого порядка) сталкиваются друг с другом, образуя двойные частицы (второго порядка), двойные частицы, сталкиваясь с одинарными, дают тройные частицы (третьего порядка) и т.д. Таким образом, при коагуляции сталкиваются всегда две частицы, причем одна из них всегда первого порядка. Зависимость числа частиц от времени при быстрой коагуляции приведена на рис. 15.1

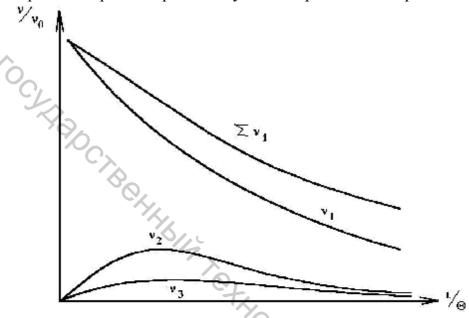


Рис. 15.1 Зависимость относительного числа частиц различных порядков от приведенного времени при быстрой коагуляции.

Медленная коагуляция объясняется неполной эффективностью столкновений частиц из-за существования энергетического барьера. Если ввести эффективность столкновения α, то теория Смолуховского применима и к медленной коагуляции:

$$n = \frac{n_0}{1 + a \times k \times n_0 \times t}.$$
 (15.4)

#### 15.5. Основы теории коагуляции

В конце 30-х — начале 40-х годов XX века была разработана теория коагуляции золей, получившая название <u>теории ДЛФО</u> (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек).

Эта теория рассматривает процесс коагуляции как результат совместного действия ван-дер-ваальсовых сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами. В зависимости от баланса этих сил в тонкой прослойке жидкости между частицами возникает либо положительное расклинивающее давление, препятствующее их агрегации, либо

отрицательное, приводящее к утончению прослойки и образованию контакта между частицами.

Под расклинивающим давлением понимают давление, которое надо приложить извне, чтобы удержать равновесную толщину «расклинивающей» прослойки среды.

На больших и малых расстояниях преобладают силы притяжения, поскольку с расстоянием они убывают медленнее, чем силы отталкивания. В этом случае на потенциальной кривой (зависимость потенциальной энергии системы от расстояния между частицами) наблюдается потенциальный барьер и два минимума или «ямы» (рис. 15.2, кривая 3).

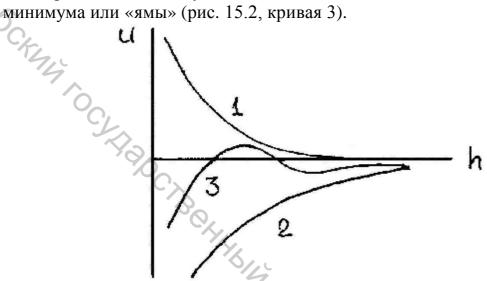


Рис. 15.2 Потенциальные кривые, характеризующие изменение энергии при сближении частиц: 1 — энергия отталкивания, 2 — энергия притяжения, 3 — суммарное изменение энергии.

Возможность сближения частиц в элементарном акте определяется относительной высотой барьера и глубиной ям.

При сближении частиц могут наблюдаться следующие случаи.

- 1. Высота барьера и глубина второго (дальнего, правого) минимума невелики, меньше kT. Частицы сближаются, «проскакивая» второй минимум и барьер, до наименьшего возможного расстояния с уменьшением потенциальной энергии системы на величину, равную глубине первого (ближнего, левого) минимума. Таким образом, коагуляция происходит в результате ближнего взаимодействия частиц при достаточной глубине первого минимума. Снижение высоты барьера может быть вызвано либо увеличением концентрации вводимого электролита, либо уменьшением потенциала поверхности в результате специфической адсорбции. Поэтому различают два вида коагуляции золей электролитами концентрационную и адсорбционную. Отметим, что глубина второго минимума увеличивается с ростом концентрации электролита.
- 2. Если высота барьера велика, много больше kT, а глубина второго минимума мала, меньше kT, частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. Это случай агрегативно-устойчивой системы.
- 3. Если глубина второго минимума велика, много больше kT, то независимо от высоты барьера происходит дальнее взаимодействие частиц.

При этом устанавливается гибкая связь – две частицы не могут ни разойтись, ни приблизиться вплотную и продолжают существовать в виде «пары». К этой паре могут присоединяться другие частицы с образованием тройников, квартетов и более сложных структур.

#### 15.6. Коагуляция золей под действием электролитов

Коагуляция коллоидных систем может происходить под действием (изменения факторов температуры, концентрации механического воздействия, действия электромагнитного поля и других факторов).

Однако, все сильные электролиты, без исключения, вызывают коагуляцию при увеличении их концентрации до некоторого критического значения, называемого порогом коагуляции  $C_K$  [  $\frac{\mathbf{MM0Лb}}{\mathbf{T}}$  ]:

$$C_{K} = \frac{C_{_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}} \times V_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}{V_{_{\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}\mathfrak{I}}}}.$$
 (15.5)

 $C_{\rm K} = \frac{C_{_{\rm 3Л}} \times V_{\rm 3Л}}{V_{_{\rm 30ЛЯ}}}$ . (15.5) Порог коагуляции – вызывающее явную коагуляцию одного литра золя. Коагулирующим действием обладают те ионы электролита, которые обладают знаком, противоположным по знаку потенциалопределяющим ионам или заряду гранулы (правило Гарди).

Порогу коагуляции отвечает такое сжатие ДЭС (критическое значение дзета-потенциала  $\zeta_{\text{кр}} \sim 30 \text{ мB}$ ), когда он перестает служить энергетическим барьером, предохраняющим частицы от слипания под действием ван-дерваальсовых сил притяжения.

Коагулирующая способность иона электролита  $V_{\kappa} = \frac{1}{C_{\kappa}}$  [мл/моль] резко

возрастает с увеличением его заряда и подчиняется правилу Шульце-Гарди: коагулирующее действие оказывает противоион, и коагулирующее действие возрастает пропорционально некоторой степени его заряда.

Коагулирующее действие ионов одного заряда возрастает с увеличением его радиуса, т.е. ионы располагаются в обычный лиотропный ряд.

При введении в золь определенных высокомолекулярных соединений поверхности может образоваться защитный адсорбционный слой макромолекул, и устойчивость системы повышается. Это явление называется коллоидной защитой.

При коагуляции золя смесью двух электролитов могут наблюдаться три предельных случая.

- 1. Аддитивное действие электролитов (рис. 15.3, 1), т.е. электролиты действуют независимо друг от друга.
  - 2. Антагонизм электролитов ( рис. 15.3, 2). Электролиты как бы

противодействуют друг другу, и для коагуляции их нужно добавить больше, чем требуется по правилу аддитивности.

3. Синергизм электролитов (рис. 15.3, 3). Электролиты усиливают действия друг друга, и для коагуляции их нужно меньше, чем требует правило аддитивности.

Аддитивность обычно наблюдается при сходстве коагулирующей способности обоих электролитов, антагонизм — при большом различии в коалирующем действии электролитов.

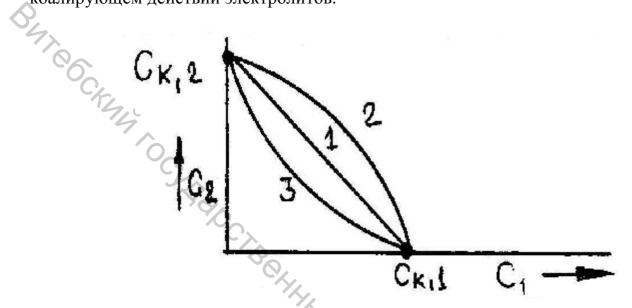


Рис.15.3. Аддитивность (1), антагонизм (2) и синергизм (3) ионов при коагуляции золя смесью электролитов.

#### 15.7. Гетерокоагуляция, гетероадагуляция

В практике часто встречаются процессы, когда слипаются разные частицы дисперсной фазы – гетерокоагуляция, или имеет место прилипание частиц дисперсной фазы к вводимой в систему чужеродной поверхности - гетероадагуляция.

Явление гетерокоагуляции или взаимной коагуляции коллоидов объясняется действием противоположных зарядов частиц обоих золей, в результате чего происходит их слипание.

Гетероадагуляция, или адгезионная коагуляция, наблюдается при отложении коллоидных или грубодисперсных частиц на поверхности типа волокна (дубление, крашение, пропитка тканей и т.п.). Причиной потери устойчивости может быть адсорбция стабилизатора коллоидной системы чужеродной поверхностью и снижение содержания стабилизатора в золе.

Заканчивая рассмотрение коагуляционных явлений, отметим, что они имеют большое практическое значение, которое можно свести к решению двух задач. Первая – необходимость сохранения устойчивости суспензий, эмульсий и других дисперсных систем, проходящих в процессе переработки через сложные производственные агрегаты и используемых человеком в практической деятельности. Вторая – обратная первой задача – разрушение дисперсий (дымов, туманов, эмульсий промышленных сточных вод и т.п.),

нежелательных, вредных или мешающих осуществлению того или иного процесса. Знание закономерностей коагуляции дисперсных систем помогает более или менее успешно решать эти задачи.

#### 15.8. Свободно- и связаннодисперсные системы. Основные понятия

Как уже отмечалось, дисперсные системы можно разделить свободнодисперсные и связаннодисперсные системы.

Во многих случаях взаимодействие между частицами дисперсной фазы может приводить к образованию структурированных или связаннодисперсных систем, сохраняющих высокую степень дисперсности. структурообразования и свойства структурированных систем весьма важны в практическом отношении.

Образование структур по мере увеличения концентрации дисперсных систем проходит от жидких золей через структурированные жидкости – гели растворы, промышленные суспензии) цементные твердообразным системам, обладающим многими свойствами и признаками твердых тел, но таковыми по сути не являющимися.

Одним из параметров, по которому можно отличить свободнодисперсную систему от структурированной, является вязкость.

#### 15.9. Вязкость свободнодисперсных систем. Уравнение Эйнштейна

Течение идеально вязких тел (жидкостей), как известно из физики, описывается законами Ньютона:

персных систем. Уравнение Эинштеина

их тел (жидкостей), как известно из физики,

и:

$$F = h \times s \times \frac{dU}{dx}$$
(15.6)

$$Q = \frac{p \times r^4 \times P}{8 \times h \times l},$$
о сопротивления,

движения между слоями,

(СГС) и ( $H/M^2$ )·с = Па·с ( $CU$ )] — линамическая

и Пуазейля:

$$Q = \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{r}^4 \times \mathbf{P}}{\mathbf{8} \times \mathbf{h} \times \mathbf{l}},\tag{15.7}$$

где: F – сила вязкостного сопротивления,

 $\frac{dU}{dx}$  - градиент скорости движения между слоями,

$$\frac{dU}{dx}$$
 - градиент скорости движения между слоями, 
$$h = \frac{F}{s \times \frac{dU}{dx}} \ [\Gamma/\text{cm} \cdot \text{c} = \text{пуаз (СГС) и (H/m}^2) \cdot \text{c} = \Pi \text{a·c (СИ)}] - \text{динамическая}$$

вязкость или коэффициент сопротивления течению,

О – расход (поток) жидкости в единицу времени,

P – давление:

r и l – радиус и длина трубки;

S – площадь слоя, к которому приложена сила F.

Законы Ньютона и Пуазейля применимы для индивидуальных жидкостей и растворов, в том числе и для многих коллоидных систем.

Вязкость η дисперсной системы увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы. Эта связь выражается уравнением Эйнштейна:

$$\frac{\mathbf{h} - \mathbf{h_0}}{\mathbf{h_0}} = \mathbf{k} \times \mathbf{j} , \qquad (15.8)$$

где:  $\eta$  и  $\eta_0$  – вязкости раствора и дисперсионной среды;

ф – объёмная концентрация дисперсной фазы;

k – константа, определяемая формой частиц.

Для сферических частиц k = 5/2 и уравнение (15.8) принимает вид:

$$h = h_0 \times (1 + 2.5 \times j).$$
 (15.9)

Экспериментальные данные подтверждают для некоторых коллоидных систем линейную зависимость вязкости от концентрации (рис. 15.4), такие жидкости называются ньютоновскими.

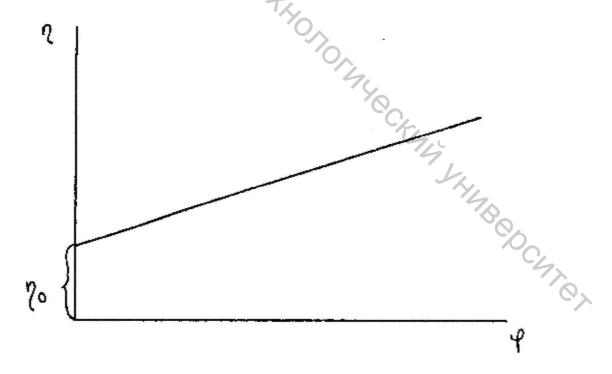


Рис. 15.4. Зависимость вязкости от объемной доли дисперсной фазы для ньютоновских дисперсных систем.

Структурированные (связаннодисперсные) коллоидные системы не подчиняются законам (15.6), (15.7), (15.8) и относятся к неньютоновским жидкостям.

## 15.10. Коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные структуры. Гели

Согласно П. Ребиндеру, структуры в дисперсных системах можно рассматривать и разделять на коагуляционные (тиксотропно-обратимые) и конденсационно-кристаллизационные (необратимо разрушающиеся).

К коагуляционным структурам относятся структуры, возникшие в результате понижения агрегативной устойчивости дисперсных систем. Если фактор устойчивости снят только с некоторых участков поверхности частиц, то они, слипаясь по таким местам, образуют пространственную сетку, в промежутках которой находится дисперсионная среда. Происходит гелеобразование или образование лиогеля, то есть переход коллоидной системы из свободнодисперсного (золь) в связаннодисперсное (гель) состояние (рис. 15.5).

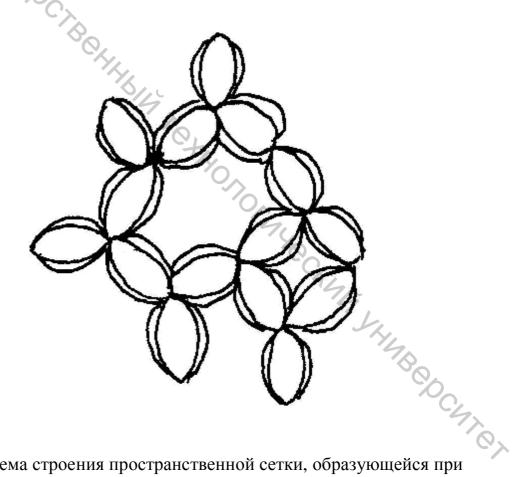


Рис. 15.5. Схема строения пространственной сетки, образующейся при потере лиозолем стабильности.

На гелеобразование влияют: 1) концентрация (с ростом концентрации скорость образования геля возрастает); 2) уменьшение размеров частиц (при постоянной их концентрации способствует гелеобразованию); 3) форма частиц (гелеобразование облегчается, если частицы имеют концы, углы, ребра); 4) температура (как и при коагуляции, повышение температуры

уменьшает время гелеобразования, однако при дальнейшем повышении температуры из-за увеличения интенсивности теплового движения гели могут переходить в структурированную и далее в неструктурированную жидкость); 5) механическое воздействие (перемешивание) обычно препятствует образованию геля.

К кристаллизационно-конденсационным относятся структуры, в которых связи между частицами образованы за счет химических сил. Они возникают либо за счет образования прочных химических связей между частицами (конденсационные), либо в результате сращивания кристалликов в процессе кристаллизации новой фазы (кристаллизационные структуры).

Такие структуры не обладают тиксотропными свойствами, разрушение их носит необратимый характер, не пластичны, не эластичны, проявляют упругохрупкие свойства. Прочность их значительно выше коагуляционных структур. Типичной конденсационной структурой является гель кремневой кислоты.

#### 15.11. Тиксотропия и синерезис

Специфическим свойством коагуляционных структур является тиксотропия — способность структур после их механического разрушения самопроизвольно восстанавливаться во времени, то есть обратимый переход золя в гель. Так, при концентрациях дисперсной фазы  $10\,\%$  суспензия бентонитовой глины утрачивает текучесть и застывает. После ее встряхивания она полностью разжижается. Если оставить ее в покое, то через некоторое время  $\Theta$  (тиксотропный период) она становится снова твердообразной, и так далее.

Явление тиксотропии объясняется разрывом контактов, образующих структуру геля с последующим их восстановлением в результате броуновского движения частиц.

Типичные тиксотропные системы — оползни, плывуны, глинистые растворы, масляные краски, протоплазма, мышечные волокна.

Системы с коагуляционными структурами обладают небольшой прочностью, некоторой пластичностью и эластичностью, ползучестью (способностью при течении к медленному развитию остаточных деформаций без заметного нарушения пространственной сетки).

Системам с коагуляционными структурами часто присуще явление синерезиса – самопроизвольного уменьшения размеров геля с одновременным выделением из него дисперсионной среды. Это явление можно наблюдать при свертывании молока, появлении «слезы» в сыре и т.п. В процессе синерезиса сначала отжимается свободная вода, затем, частично, и связанная. При синерезисе увеличивается число контактов между частицами, что приводит к сжатию геля и выпрессовке из него дисперсионной среды. Синерезису благоприятствуют все факторы, что способствуют коагуляции.

#### 15.12. Вязкость структурированных систем. Уравнение Шведова-Бингама

Структурированные системы не подчиняются уравнению Ньютона (15.6). Это обусловлено либо наличием в жидкости обрывков (остатков) структуры, либо малопрочной сплошной сеткою, способной разрушаться.

В первом случае система ведет себя как жидкость, в которой взвешены частицы, способные ориентироваться или деформироваться. Обрывки структурной сетки разрушаются в результате различной скорости движения слоев в потоке, а фрагменты разрушенной сетки ориентируются своей длинной осью по направлению течения.

Во втором случае течение начинается тогда, когда напряжение сдвига Р превысит критическое значение  $\Theta$ , необходимое для разрушения структуры. Такое течение называется пластическим, а критическое напряжение сдвига  $\Theta$  - пределом текучести (рис. 15.6).

Для систем с пластическим течением уравнение Ньютона должно быть заменено уравнением Шведова-Бингама:

$$P - Q = h' \times \frac{dU}{dx}, \qquad (15.10)$$

где:  $\eta'$  — вязкость, отвечающая пластическому течению, или пластическая вязкость, равная котангенсу угла  $\beta$ . Без структурной сетки  $\Theta=0$  пластическая вязкость равна истинной вязкости  $\eta$ .

Для большинства структурированных коллоидных жидкостей имеет место постепенное разрушение структуры (рис.),  $\Theta_f$  – отвечает началу течения,  $\Theta_B$  – предел текучести по Бингаму,  $\Theta$ max отвечает полному разрушению структуры.

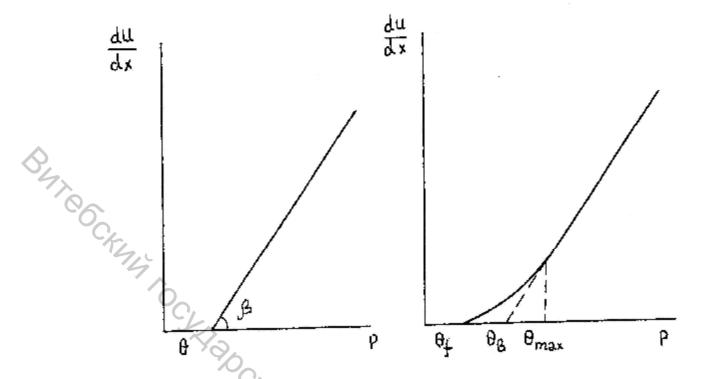


Рис. 15.6. Зависимость скорости течения от приложенного напряжения сдвига для дисперсных систем с пластическим течением: а – мгновенное разрушение; б – постепенное разрушение структуры.

#### 15. 13. Реологические кривые для структурированных жидкостей

Учение о процессах деформации или течения, развивающихся во

зремени, называется госполоческими кривыми.

По П. Ребиндеру, при малых скоростых системе, успевают тиксотропно восстановиться, разрупрактически нет, то есть наблюдается явление ползучести. При скоростях течения структура разрушается необратимо, так как не успевает восстановиться. На рис. 15.7 приведена реологическая кривая;  $\Theta_r$  — напряжение слвига, отвечающее переходу ползучести в течение.

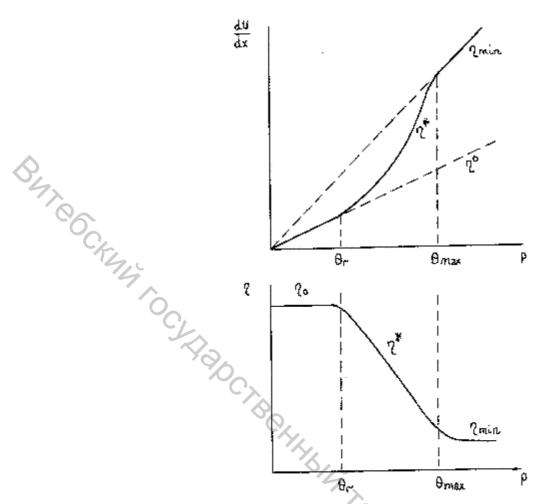


Рис. 15.7 Зависимость скорости течения от напряжения сдвига для различного типа структурированных жидкостей.

Для характеристики течения структурированных жидкостей используют эффективную вязкость  $\eta^*$ , которая уменьшается с ростом действующего напряжения сдвига. При малых напряжениях сдвига  $\eta^* = \eta_0$ , то есть вязкости жидкости с неразрушенной структурой, при больших P величина  $\eta^*$  уменьшается до  $\eta_{min}$ , отвечающей полному разрушению структуры.

#### Вопросы для самоконтроля.

- 1. Как охарактеризовать устойчивость дисперсной системы?
- 2. Как изменяется свободная поверхностная энергия при потере лиофо бным золем агрегативной устойчивости? Что это означает?
- 3. Чем можно объяснить долговечность многих лиофобных дисперсных систем?
- 4. Каковы основные факторы устойчивости лиофильных, лиофобных коллоидов?
  - 5. Приведите пример дисперсной системы, где электростатический фактор устойчивости не играет существенной роли.
  - 6. Почему скорость быстрой коагуляции не зависит от количества добанляемого электролита?
  - 7. Объясните график зависимости числа частиц первого, второго и третьего порядков от времени при быстрой коагуляции.
  - 8. Будут ли частицы золя слипаться, если высота энергетического барье ра на потенциальной кривой соответствует энергии большей, чем средняя кинетическая энергия частиц?
  - 9. Под действием каких факторов может происходить коагуляция дисперсных систем? Какие электролиты способны вызвать коагуляцию?
  - 10.Почему положительно заряженные ионы алкалоидов и красителей сильнее влияют на стабильность золей, чем неорганические ионы того же заряда?
  - 11. Чем можно объяснить токсическое действие органических хлорпро- изводных?
  - 12. Приведите формулу мицеллы положительно заряженного золя иоди-да серебра, перешедшего в изоэлектрическое состояние под действием раствора ацетата натрия.
  - 13. Приведите формулу частицы, получающейся при взаимной коагуля ции отрицательно заряженного золя берлинской лазури и положитель но заряженного золя сульфата бария.
  - 14. Приведите и объясните график зависимости вязкости от объемной доли дисперсной фазы для бесструктурного и структурированного золей.
  - 15. Что понимают под термином «вязкость» и что она характеризует?
  - 16. Чем лиогель отличается от а) лиозоля, б) истинного раствора, в) ксерогеля?
  - 17. Сравните коагулирующую способность и величины порогов коагуляции по отношению к отрицательно заряженному золю иодида серебра следующих пар электролитов (молярные концентрации одинаковы):

- a) КС! и CaCl<sub>2</sub>, б) КС! и KNO<sub>3</sub>, в) КС! и NaNO<sub>3</sub>, г) КС! и К<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, д) КС! и RCI (R - органический радикал).
- 18.К 100 мл золя гидроксида железа (III), чтобы вызвать его явную коагуляцию, необходимо добавить 37 мл 0,001 Н раствора фосфата натрия. Рассчитайте порог коагуляции и коагулирующую способность электролита.
- 19.Сколько мл 0,01 М раствора электролита необходимо добавить к 0,01 л золя, чтобы вызвать его явную коагуляцию, если порог коагуля-
- ции равен 0,91 ммоль/л?
  20.Пороги коагуляции золя берлинской лазури электролитами LiCl, SO4,
  BETE OCH ARREST TEXTHOLOGOTALISC STAND SHAND TOTALISC STAND SHAND STAND STAND SHAND STAND SHAND S ставьте формулу мицеллы золя.

# ОТДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВИТЕЛИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В настоящей лекции мы рассмотрим отдельных представителей дисперсных с жидкой (лиозоли), газовой (аэрозоли) и твердой (солидозоли) дисперсионной средой.

К системам с жидкой дисперсионной средой относятся суспензии, эмульсии и пены. Именно с рассмотрения свойств лиозолей мы и начнем эту лекцию.

#### 16.1. Суспензии

 $\rm K$  суспензиям относятся дисперсные системы, обычно микрогетерогенные и грубодисперсные (размеры частиц дисперсной фазы ~  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  см) с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. К ним можно отнести почвы и грунты, цементные и известковые растворы, взвеси пигментов в органических средах (масляные краски) и т. п.

Из оптических свойств для суспензий наиболее характерны отражение, преломление и рассеяние света, поскольку их частицы больше коллоидных размеров. По этим причинам большинство суспензий визуально представляются мутными.

Опять же из-за сравнительно больших размеров частиц, видимых в обычный микроскоп, суспензии седиментационно (кинетически) неустойчивы, то есть довольно быстро частицы их оседают.

По той же причине суспензии не обнаруживают осмотического давления и неспособны к диффузии. Таким образом, по оптическим и молекулярно-кинетическим свойствам суспензии довольно резко отличаются от коллоидных лиозолей с твердой дисперсной фазой.

Частицы суспензий, как и частицы лиофобных коллоидов, имеют на поверхности двойной электрический слой и сольватную оболочку, что, в основном, и определяет их относительную устойчивость. Электрокинетический потенциал частиц суспензии, примерно, того же порядка, что и у типичных лиозолей; отсюда для них характерны все электрокинетические явления, и выражены они, примерно, в такой же степени, что и у лиозолей.

Под влиянием электролитов суспензии коагулируют. Для них характерны явления тиксотропии и синерезиса.

Суспензии обычно полидисперсны — имеют частицы, сильно отличающиеся по размерам. Дисперсность суспензии характеризуют кривые распределения — графики зависимости массового содержания  $\Theta$  каждой фракции  $\Delta r$  от размеров частиц r (рис.).

Наблюдение за скоростью седиментации в суспензиях, которые обладают почти полной кинетической неустойчивостью, позволяет определить размеры частиц или дисперсность системы. В основе так называемого седиментационного анализа размеров микрогетерогенных и грубодисперсных систем лежит уравнение (применимо для сферических частиц):

$$U = \frac{2 \times r^2}{9 \times h} \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \times \mathbf{g}; \quad \mathbf{r} = \sqrt{\frac{9 \times h \times U}{2 \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \times \mathbf{g}}}, \quad (16.1)$$

где: U – скорость движения частиц в поле силы тяжести.

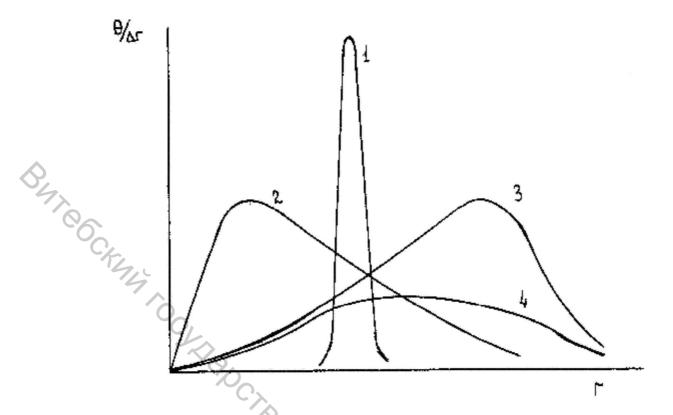


Рис. 16.1. Кривые распределения суспензий разной дисперсности. 1 – суспензия, близкая к монодисперсной; 2,3 – суспензии с промежуточной степенью дисперсности; 4 – наиболее полидисперсная система.

В монодисперсной системе все частицы движутся с одинаковой скоростью, и между оседающей суспензией и средой возникает резкая опускающаяся граница. Измеряя скорость оседания суспензии, можно по уравнению (16.1) найти радиус частицы г.

В реальных системах с неоднородными частицами (полидисперсных) они оседают с разной скоростью, и четкой границы оседания не наблюдается. В этом случае задача седиментационного анализа — определение относительного содержания отдельных фракций в системе. При этом строят кривую зависимости массы осевших частиц  $\Theta$  от времени — так называемую седиментационную кривую (рис. 16.2).

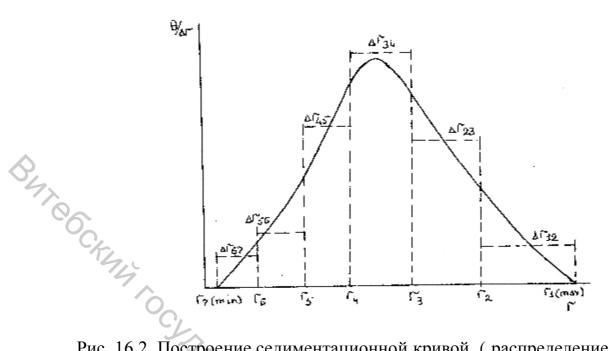


Рис. 16.2. Построение седиментационной кривой ( распределение частиц по фракциям I-VI для полидисперсной суспензии).

Высококонцентрированные стабилизированные суспензии – пасты – хотя и не образуют структур в обычном смысле, проявляют некоторые общие свойства со структурированными системами.

В агрегативно устойчивых суспензиях при высокой концентрации дисперсной фазы почти вся дисперсионная среда сольватно связана с дисперсной фазой и частицы разделены тонкой пленкой жидкости. В результате этого вязкость таких систем высока.

Механическая прочность паст может резко возрастать при введении поверхностно-активных и высокомолекулярных веществ. Однако, механические свойства концентрированных суспензий, значительно ниже, чем у структурированных систем. Кроме того, благодаря образованию сольватных оболочек у частиц, система пластифицируется, понижается ее прочность и появляются пластично-вязкие свойства.

#### 16.2. Эмульсии

Эмульсией называется дисперсная система, состоящая их двух или нескольких жидких фаз. К эмульсиям относят молоко, масло, латексы, лимфу, нефть, смазки, окрасочные эмульсии, кремы, мази, парфюмерные эмульсии и т.п.

Основными условиями образования эмульсии являются полная или частичная нерастворимость дисперсной фазы в дисперсионной среде и присутствие стабилизатора эмульсии, называемого эмульгатором.

По полярности эмульсии классифицируются на эмульсии первого рода, прямые, масло в воде (м/в) — дисперсии не- или слабополярной жидкости в полярной дисперсионной среде, и эмульсии второго рода, обратные, вода в масле (в/м), здесь полярная дисперсная фаза диспергирована в неполярной среде.

По концентрации  $C_d$  эмульсии разделяют на разбавленные ( $C_d < 0.1$  % по объему), концентрированные ( $C_d < 74$  %); высококонцентрированные ( $C_d > 74$  %). Последние по структуре близки к пене.

Граница между концентрированными и высококонцентрированными эмульсиями определяется тем, что до объемной доли, равной 0,74, частицы дисперсной фазы сохраняют сферическую форму, при дальнейшем увеличении концентрации идет деформация частиц, что приводит к появлению у эмульсии новых свойств.

Получают эмульсии, главным образом, путем механического диспергирования (встряхивание, энергичное перемешивание, воздействие ультразвуком) и выдавливанием вещества дисперсной фазы через тонкие отверстия в дисперсионную среду под большим давлением. Применяют также конденсационные методы замены растворителя и взаимной конденсации паров.

Эмульсии агрегативно неустойчивы из-за избытка свободной энергии на межфазной поверхности. Поэтому длительное существование их обеспечивается только в условиях стабилизации, связанной с образованием адсорбционно-сольватного слоя на межфазной границе.

Эмульгатором, т.е. стабилизатором эмульсии может быть, в принципе, любое вещество, которое адсорбируется на частице дисперсной фазы и понижает межфазное поверхностное натяжение. Прекрасные эмульгаторы — мыла — соли карбоновых и сульфокислот с числом атомов углерода 12-18. При наличии стабилизатора на границе раздела фаз между капельками дисперсной фазы могут возникать силы отталкивания.

Кроме поверхностно-активных веществ, в качестве эмульгаторов могут использоваться высокомолекулярные соединения и порошки, которые образуют на межфазной границе прочную, пространственную коагуляционную структуру, препятствующую коалесценции.

Эффективность эмульгатора определяется так называемым гидрофильнолипофильным балансом (ГЛБ) — разностью между работами адсорбции на границе раздела из одной и другой фаз. Числа ГЛБ тем больше, чем более гидрофилен эмульгатор. Если число ГЛБ лежит в районе 3-6, то образуется эмульсия типа в/м, если — 8-13, то — м/в. Таким образом, эмульгатор должен обладать большим сродством к дисперсионной среде, чем к дисперсной фазе. То есть стабилизация прямых эмульсий проводится гидрофильными, а обратных —гидрофобными веществами. Дисперсионной средой эмульсии становится та жидкость, которая лучше взаимодействует с эмульгатором.

Стабилизирующее действие ПАВ (мыл и мылоподобных веществ) объясняется тем, что возникает электрический заряд на поверхности капелек эмульсии в результате адсорбции ионогенных ПАВ; образуются на поверхности структурированные гелеобразные слои эмульгатора, обладающие большой вязкостью и прочностью; происходит взаимное отталкивание углеводородных радикалов ПАВ, адсорбировавшихся на поверхности капелек; имеет место стабилизация крупинками солей щелочных металлов и продуктами их гидролиза.

Стабилизирующее действие ПАВ обусловлено, в основном, действием

энтропийного и структурно-механического факторов, а порошков - образованием на поверхности защитного слоя (рис. 16.3).

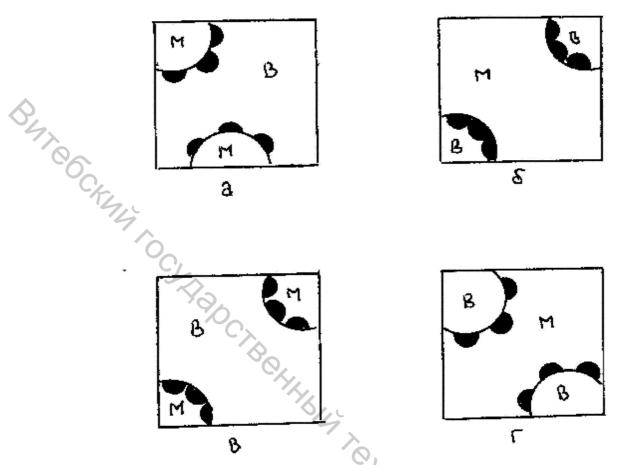


Рис. 16.3. Стабилизация эмульсии порошками: а, б – гидрофильными; в, г – гидрофобными; б, в – неустойчивые эмульсии.

Наглядно влияние ГЛБ на тип эмульсии обнаруживается в явлении обращения фаз эмульсий. Достаточно к прямой эмульсии (м/в), стабилизированной стеаратом натрия, добавить хлорид кальция и сильно встряхнуть, чтобы получить обратную эмульсию (в/м). Причина обращения фаз эмульсии — изменение природы эмульгатора в результате реакции ионного обмена. Образующийся стеарат кальция не растворим в воде (гидрофобен), слабо гидратирован и не образует защитного барьера на частицах «масла» в водной среде, но способен стабилизировать обратную эмульсию.

Обращение фаз эмульсии может быть вызвано и длительным механическим воздействием (сбивание сливок в масло).

В высококонцентрированных эмульсиях, как уже отмечалось, объем дисперсной фазы превышает объем дисперсионной среды и объем, доступный для плотнейшей упаковки сферических частиц. Капельки дисперсной фазы в них деформируются и приобретают форму многогранников (полиэдров), образуется структура, подобная пчелиным сотам, где частицы разделены тонкими плоскопараллельными прослойками дисперсионной среды, толщиной до 10 нм. Устойчивость высококонцентрированных эмульсий обусловлена двойным рядом ориентированных слоев эмульгатора, между которыми

дисперсионная среда. Такая сообщает заключена структура высококонцентрированным эмульсиям твердообразные свойства.

эмульсии Высококонцентрированные получают последовательным введением малых объемов дисперсной фазы при механическом воздействии в дисперсионную среду присутствии эмульгатора. Примерами В высококонцентрированных эмульсий МОГУТ служить сливочное маргарин, смазки, битумы, эмульсионные краски.

Очень часто перед технологом стоит задача предупреждения образования или разрушения эмульсий. В этой связи рассмотрим основные методы разрушения эмульсий.

Эмульсии типа M/Bполученные c применением ионогенных эмульгаторов, коагуляцией обычно разрушают электролитами многозарядными ионами, переводя эмульгаторы в неактивную форму.

Эмульсии, стабилизированные неионогенными эмульгаторами, разрушаются труднее. Их обычно разрушают нагреванием, что вызывает десорбцию эмульгатора.

Разрушение всех эмульсий вызывается введением ПАВ, вытесняющего эмульгатор из адсорбционного слоя, но неспособного стабилизировать эмульсию, например, введением амилового спирта в эмульсию типа м/в.

Разрушаются эмульсии и путем центрифугирования, фильтрования, 18/4/20 электрофореза.

#### 16.3. Пены

Пены – грубодисперсные системы (высококонцентрированные), которых газ диспергирован в жидкости, то есть системы типа Г/Ж. Пузырьки газа в пене имеют размеры порядка нескольких миллиметров. Пены аналогичны по структуре и свойствам высококонцентрированным эмульсиям, однако лиофобны.

Для получения пены применяют как диспергационные (встряхивание, продавливание газа в жидкость через пористые фильтры, интенсивное перемешивание), так и конденсационные (выделение новой фазы газа при последнего пересыщении) методы. Пример ИЛИ применяемая для получения пенобетона:

#### $2Al + 2Ca(OH)_2 + 2H_2O = 2CaHAlO_3 + 3H_2$ .

Пены образуются присутствии стабилизаторов только В пенообразователей. Типичными стабилизаторами водных пен являются такие ПАВ, как спирты, карбоновые кислоты, мыла, танниды, красители, глюкозиды и белки.

Применение же в качестве стабилизаторов полимеризующихся веществ приводит к полному отвердению пены; так получают пенопласты, пенобетоны, пенорезины.

Для разрушения пены вводят вещества, обладающие высокой поверхностной активностью, но не образующие пен, при этом происходит вытеснение пенообразователя. В качестве таких веществ – пеногасителей – используют чаще всего спирты (циклогексанол, амиловый, октиловый спирты), сложные эфиры. Другой метод пеногашения – пережигание пленки пены под воздействием высоких температур. Разрушают пены и механическим воздействием.

Количественно пена характеризуется кратностью пены – отношением объема пены  $(V_r + V_w)$  к объему исходного раствора пенообразователя  $V_w$ : AT COCKILL

$$\mathbf{b} = \frac{\mathbf{V}_{\Gamma} + \mathbf{V}_{\mathcal{K}}}{\mathbf{V}_{\mathcal{K}}}.\tag{16.2}$$

Для влажных пен, состоящих из сферических пузырьков разделенных толстыми прослойками жидкости, кратность пены меньше 10, для «сухих» пен с тонкими прослойками-стенками полиэдрических закрытых, заполненных газом ячеек, кратность может достигать 1000.

Единой теории устойчивости пен в настоящее время не существует, однако можно выделить несколько факторов устойчивости пленок статического и динамического характеров. Устойчивость пен можно объяснить эффектом Гиббса; наличием у пленки высокой поверхностной вязкости или особых механических свойств (действие структурно-механического устойчивости); существованием в поверхностном слое пленки гидратных или двойных электрических слоев, препятствующих ее утоньшению (действие термодинамических факторов устойчивости).

Согласно Гиббсу, при быстром растяжении пленки происходит объединение растянутого участка молекулами ПАВ И, следовательно, увеличение поверхностного натяжения. В результате растянутый участок стремится сжаться, восстанавливая свою первоначальную Равновесная упругость толстых пленок в основном определяется эффектом Гиббса (так называемые малоустойчивые пены).

Устойчивость высокоустойчивых пен объясняется существованием в них высоковязкого или механически прочного адсорбционного слоя из молекул пенообразователя гелеобразного строения.

Причиной расклинивающего давления (устойчивости) в пленках пены, стабилизированной ионогенными веществами, является отталкивание двойных электрических слоев, образованных ионами пенообразователя в растворе около обеих поверхностей пленки.

Пены, как и эмульсии, встречаются повсеместно. Так, эмульсии первого и второго рода представляют собой продукты питания (молоко, яичный желток, сливочное масло, маргарин, майонез, соусы и т.п.). В медицине и фармации в форме эмульсий типа в/м используются как наружные лекарственные препараты (всевозможные мази) и типа м/в – как внутренние. Получение жидкого топлива основано на переработке сырой нефти, которую можно представить как эмульсию.

Пены широко используются при обогащении руд методом флотации, стирке, крашении тканей, тушении пожаров и т.п.

#### 16.4. Аэрозоли

Системы, в которых дисперсионной средой является воздух или любой другой газ, называются аэрозолями.

Аэрозоли подразделяются на следующие типы: туманы (система Ж/Г), размеры частиц  $\sim 5\cdot 10^{-5}$  см; пыли — диспергационные аэрозоли типа Т/Г, размеры частиц  $\sim 10^{-4} \cdot 10^{-2}$  см; дымы — конденсационные аэрозоли типа Т/Г, Ж/Г, размеры частиц  $\sim 10^{-6} \cdot 10^{-3}$  см.

Существуют аэрозоли смешанного типа: аэрозоли в атмосфере промышленных городов (одновременно дым, пыль и туман) — «смог» (от английских smo(ke) - дым и (fo)g — туман).

Высоко- и грубодисперсные аэрозоли неустойчивы, первые — из-за частых столкновения частиц между собой, вторые — из-за большой скорости седиментации, обусловленной малой плотностью дисперсионной среды. По этой причине размеры частиц аэрозоля лежат в пределах  $10^{-2}$ - $10^{-5}$  см.

Получают аэрозоли обычными методами получения дисперсных систем. В основе конденсационных методов получения аэрозолей лежит конденсация перенасыщенных паров, образующихся либо за счет охлаждения системы, либо образования пара в результате химических реакций типа:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl$$
.

В методах диспергирования используются методы измельчения и истирания твердых тел, распыление жидкостей, получение аэрозолей в результате взрыва. При реализации этих методов получаются более низкодисперсные и более полидисперсные аэрозоли, чем в методе конденсации.

По оптическим свойствам аэрозоли сходны с лиозолями, но светорассеяние (опалесценция) проявляется более ярко, так как показатель преломления дисперсной фазы намного больше показателя преломления дисперсионной среды. В этой связи аэрозоли часто применяются для создания дымовых завес.

Особенности в молекулярно-кинетических свойствах аэрозолей обусловлены малым коэффициентом внутреннего трения (вязкостью) дисперсионной среды. На броуновское движение в аэрозолях сильно влияет седиментация, но в целом оно подчиняется тем же закономерностям, что справедливы для лиозолей. Диффузия и седиментация по тем же причинам протекают с большей скоростью, чем в лиозолях.

Частицы аэрозолей способны перемещаться под действием градиента

температуры. Движение частиц в поле градиента температуры (от высоких температур к низким) называется термофорезом, а осаждение на твердых поверхностях в результате термофореза — термопреципитацией. Для частиц аэрозолей наблюдается и фотофорез — движение при одностороннем освещении частиц, которое является частным случаем термофореза.

Заряд частицы аэрозолей могут приобретать либо в результате образования и последующего нарушения контакта частиц друг с другом или с какой-нибудь поверхностью, либо, чаще всего, вследствие адсорбции на поверхности частиц ионов газов. Таким образом, частицы аэрозолей одинакового состава и размеров могут иметь разные и обычно небольшие заряды (несколько элементарных зарядов). Следовательно, электрокинетические явления для аэрозолей проявляются слабо, наиболее ярко проявляется потенциал оседания из-за большой скорости седиментации частиц.

Коротко рассмотрим некоторые природные и технические аэрозоли. Природные аэрозоли — облака и туманы — имеют огромное значение для процесса формирования климата, круговорота воды в природе. Так, движение и оседание частиц аэрозолей является причиной грозовых явлений, дождя, снега, радуги, а также серьезных помех в работе управляющих и следящих устройств. Пыльца растений, споры бактерий и плесени переносятся в природе в виде аэрозолей.

Многие аэрозоли получаются в результате практической деятельности человека. В металлургических и химических производствах в воздух выбрасывается огромное количество веществ в виде дыма.

В производстве аэрозоли образуются при работе машин типа дробилок, мельниц, вальцов и т.п. При измельчении алюмосиликагеля образуется пыль, содержащая частицы кварца. Продолжительное вдыхание такой пыли вызывает профессиональное заболевание силикоз. В угольных шахтах образование угольной пыли может быть причиной взрыва.

В сельском хозяйстве аэрозоли используют для борьбы с вредителями. Частицы космической пыли также обладают всеми свойствами аэрозолей. Технические аэрозоли широко применяются в качестве инсектофунгицидов в быту, медицине, парфюмерии и т.п.

При коагуляции аэрозоля с твердой дисперсионной средой образовавшийся осадок (аэрогель) называют порошком. Большинство порошков являются микрогетерогенными системами с размерами частиц  $\sim 10^{-2}$ - $10^{-5}$  см. Наиболее характерные свойства порошков — способность к течению и гранулированию.

Рассмотрим движение частиц на поверхности слоя, состоящего из частиц, например, песка. При определенной скорости воздуха частицы, находящиеся на поверхности, начинают перекатываться. При некоторой скорости воздуха, называемой критической, большая часть песка начинает передвигаться прыжками. Самая тонкая фракция под действием воздушного потока переходит в состояние аэрозоля и в таком виде передвигается над поверхностью. Критическая скорость такого течения пропорциональна корню квадратному радиуса частиц. Именно быстрым ростом скорости течения (переноса) песка и

снега при увеличении силы ветра объясняется катастрофический характер этих явлений во время бурь.

Если через слой порошка пропускать газ снизу, то при малых его скоростях частицы порошка неподвижны, а высота слоя постоянна. При дальнейшем увеличении скорости слой порошка начнет расширяться. По мере расширения слоя его текучесть возрастает в несколько десятков раз, то есть порошок приближается по свойствам к жидкостям, переходит в так называемое псевдожидкое состояние. Это явление называется флуидизацией.

При определенной скорости течения среды через расширившийся слой порошка газ начинает барботировать через жидкость, высота слоя растет и сильно колеблется. В этом состоянии слой порошка напоминает кипящую жидкость и называется «кипящим слоем». Концентрация частиц в аэрозольной («газовой») фазе возрастает, граница между «газовой» и «жидкой» фазами исчезает, и весь порошок выдувается газом.

В результате не очень сильных механических воздействий порошки могут быть переведены в гранулы – крупные агрегаты сферической формы, снова распыляющиеся в порошок при легком надавливании. Гранулированные порошки имеют меньший объем, не пылят, обладают повышенной текучестью, что удобно для транспортировки и переработки. Порошки можно гранулировать встряхиванием на вибрирующих плоскостях или под действием ультразвука.

практическое Кратко рассмотрим значение порошков. Порошки окраски и красящую обусловливают яркость способность пигментов (титановые белила, литопон, оксид железа), применяются качестве наполнителей. Порошки типа муки, крахмала широко применяются в пищевой промышленности; мел, цемент – в строительстве.

Применение лекарственных препаратов в виде порошков при всех прочих равных условиях более эффективно, чем в виде таблеток. Широко используются порошки и в других областях человеческой деятельности.

#### 16.5. Системы с твердой дисперсионной средой

Коллоидные системы с твердой дисперсионной средой называются твердыми золями или солидозолями. Понятно, что говорить о молекулярно-кинетических свойствах солидозолей и о их агрегативной устойчивости бессмысленно.

Солидозоли разделяются на:

- 1) твердые пены дисперсии газа в твердом теле,  $\Gamma/\Gamma$  (пемза, пеностекла, пенобетоны, пенопласты, микропористая резина). Достоинствами этих систем являются малая плотность и теплопроводность, большая прочность, являющаяся следствием ячеистой структуры и прочности дисперсионной среды;
- 2) твердые эмульсии дисперсии жидкости в твердой дисперсионной среде, Ж/Т, встречаются довольно редко. К ним можно отнести драгоценные и полудрагоценные камни типа жемчуга и опала;

3) системы с твердой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, Т/Т, твердые золи, имеют наибольшее практическое значение. К ним относятся некоторые драгоценные камни, цветные стекла, эмали, многие минералы, некоторые сплавы.

В качестве конкретного примера можно привести рубиновое стекло: в стекле диспергировано золото (серебро, селен, медь) в количествах 0,01-0,1 массовых %, размеры частиц ~ 150 нм.

Из свойств солидозолей наиболее хорошо выражена способность к светорассеянию (опалесценция), если дисперсионная среда прозрачна.

Коллоидные и микрогетерогенные системы с твердой дисперсионной средой обычно получают методом конденсации из расплава. При получении их методом диспергирования в расплавленной среде диспергируется газ, жидкость или твердое вещество. При затвердевании расплава образуется соответствующая дисперсная система с твердой дисперсионной средой.

Так, пенопласты в промышленности получают следующим образом. В полимер вводят пенообразователь, который при нагревании или ином воздействии выделяет газ, который остается в полимере в виде мельчайших пузырьков. Если газ образует в полимере извилистые поры, то такая дисперсная система относится к поропластам.

Рассмотрим некоторых представителей солидозолей. К природным пористым материалам (системы  $\Gamma/\Gamma$ ), часто применяющимся в качестве древесный уголь, относятся животный (костный) силикагель (получают удалением воды из гидрогеля поликремниевой кислоты), силикаты, алюмогель (получают ИЗ гидрогеля гидроксида стекла (получают алюминия), пористые удалением щелочных щелочноземельных компонентов из стекол, имеют пористую сетку, состоящую из фрагментов - Si - O -), пеолиты (молекулярные сита).

К цеолитам, широко применяющимся в качестве сорбентов, в том числе и избирательным, относят алюмосиликаты со структурными единицами ( $SiO_{4/2}$ ) и ( $AlO_{4/2}$ ). Цеолиты имеют поры ~ 0,4-1,6 нм (4-16 Å) и сорбируют лишь отдельные компоненты газовой смеси.

Пористую водоотталкивающую пропитку твердой поверхности (ткани), можно представить как перевод системы Г/Т в систему Ж/Т. В процессе пропитки поверхности дисперсиями гидрофобных веществ на ней образуется пленка водоотталкивающих веществ, то есть наблюдается переход системы Г/Т в систему Ж/Т. В условиях последующей сушки при повышенной температуре гидрофобное вещество обычно плавится и растекается по поверхности. В результате пропитки поверхности пор и капилляров система становится гидрофобной и не смачивается водой, так как вода теряет способность проникать в них.

Рассмотрим подробнее дисперсные системы типа Т/Т, так как они, пожалуй, имеют наибольшее практическое значение. Драгоценные или полудрагоценные камни представляют собой глинозем или кварц с диспергированными в них оксидами металлов.

Цветные стекла – это обычные стекла, в которых коллоидно

диспергированы примеси веществ, обычно оксидов металлов, придающих им разнообразную окраску.

Эмали - силикатные стекла, содержащие частицы пигментов [SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>,  $Ca_3(PO_4)_2$ ], придающих эмалям непрозрачность и окраску.

Многие вулканические породы относятся К коллоидным И микрогетерогенным системам типа Т/Т (при застывании магмы ее компоненты выделяются в виде кристаллов и образуют дисперсную фазу). Осадочные породы имеют коллоидную природу вследствие оседания в водах частиц кремнезема, минералов, гумусовых веществ и т.п.

Системами Т/Т являются и гетерогенные сплавы, к которым принадлежит большинство технических металлов. В зависимости от условий получения сплав может быть И истинным раствором, И коллоидной микрогетерогенной системой. Так, в стали присутствует истинный раствор (аустенит), коллоидная система (мартенит), микрогетерогенная система (перлит). В чугуне частицы углерода (дисперсная фаза) близки по размерам к коллоидным.

Таким образом, даже из этого небольшого перечисления видно большое ta.
в пра.

от предната на пр значение солидозолей в практике.

#### Вопросы для самоконтроля.

- 1. Чем суспензии отличаются от лиозолей с твердой дисперсной фазой и чем ЭТО проявляется? В
- 2. Что такое дисперсность и как ее количественно охарактеризовать?
- 3. Какие системы относятся к моно-, ди-, полидисперсным? Что такое седиментационный суспензий основан? анализ И на чем ОН
- 4. Как пасту обычной суспензии? отличить OT
- 5. Чем эмульсии? суспензия обычной отличается OT
- 6. К какого типа эмульсиям можно отнести молоко, сливочное масло, природную косметические маргарин, нефть, битум? кремы,
- 7. Почему для эмульсий характерно явление коалесценции? При этом каизменяется образом свободная поверхностная энергия? ким
- 8. Как эмульсию первого рода (м/в) отличить от эмульсии второго рола (B/M).
- 9. Как ориентируются молекулы эмульгаторов на поверхности капелек эмульсии первого и второго родов?

- 10. Организм человека непосредственно способен усваивать только эмульсии первого рода (м/в). Что же происходит при поступлении в организм эмульсии второго рода, например, сливочного масла?
- 11. Чем пены отличаются от суспензий, эмульсий, аэрозолей? От каких факторов в первую очередь зависит устойчивость пен?
- 12. Чем туман отличается от дыма; дым от пыли?
- 13. Можно ли получить высококонцентрированный, высокодисперсный, грубодисперсный аэрозоли?
- 14. Чем обусловлены особенности аэрозолей по сравнению с другими дисперсными системами?
- 15. Почему безопасные в обычном состоянии вещества могут взрываться, будучи диспергированными в воздушной среде?
- 16. Что понимают под термином «аэрогель»?
- 17. Приведите примеры солидозолей, имеющих практическое значение.

#### ЛЕКЦИЯ 17

### КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Дифильность молекул поверхностно-активных веществ, которые мы рассматривали в лекции 11, то есть наличие у них гидрофобной (неполярной) и гидрофильной (полярной) частей, - характерная особенность их строения, придающая им особые свойства. Эти свойства и особенности мы и рассмотрим в настоящей главе.

#### 17.1.Свойства растворов коллоидных поверхностно-активных веществ

При малых концентрациях поверхностно-активные вещества (ПАВ) образуют истинные растворы, диспергируясь до отдельных молекул или ионов. Однако с ростом концентрации в растворе двойственность свойств молекул ПАВ может привести к самоассоциации их в растворе с образованием мицелл и далее к структурированию жидкости и даже к гелеобразованию.

Системы, в которых наблюдаются обратимые переходы подобного рода:

#### истинный раствор ⇔ золь ⇔ гель,

называются коллоидными поверхностно-активными веществами (иногда - полуколлоидами).

Эти системы по основным признакам – гетерогенности и высокой дисперсности – относятся к лиофильным коллоидам, но, в отличие от лиофобных, они термодинамически равновесны и агрегативно устойчивы.

К коллоидным ПАВ относятся мыла и мылоподобные вещества, танниды (дубильные вещества), некоторые красители.

Для того, чтобы ПАВ стали способны образовывать мицеллы, и должны удовлетворять двум основным требованиям: иметь достаточно большой углеводородный радикал (снижает растворимость в воде и обусловливает

меньшее поверхностное натяжение) и иметь достаточно сильнополярную группу, способствующую растворимости в воде.

Например, для гомологического ряда одноатомных алифатических мицеллообразование нехарактерно ПАВ, спиртов (являются НО коллоидными), числе так как при атомов меньше углерода семи мицеллообразованию не способствует малая длина углеводородного радикала, а при числе этих атомов больше семи мешает низкая гидрофильность полярной группы.

#### 17.2. Основные группы коллоидных ПАВ

Коллоидные ПАВ подразделяются на анионные, катионные и неионогенные.

К анионным ПАВ относятся те, которые при диссоциации в воде образуют отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы. Обычно это мыла и соли сульфокислот.

Обычные мыла — это соли высших карбоновых кислот. Коллоидные свойства проявляются у тех солей, у которых  $10 < n_C < 22$  ( $n_C$  — число атомов углерода гидрофобной части). Наибольшее практическое значение имеют стеарат, олеат и пальмитат натрия  $C_{17}H_{35}COONa$ ,  $C_{17}H_{33}COONa$ ,  $C_{15}H_{31}COONa$ . Калиевые и аммонийные мыла тех же кислот — жидкие, а многозарядных ионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) — не растворимы в воде.

Соли сульфокислот  $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3M$  - алкиларилсульфонаты — практически всех металлов (M — металл) хорошо растворяются в воде, что является преимуществом сульфомыл по сравнению с обычными мылами.

K анионным ПАВ относятся алкилсульфаты - сульфоэфиры высших спиртов и их соли  $C_n H_{2n+1} OSO_3 M$ .

Катионные ПАВ, диссоциируя в воде, образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы. К ним относятся соли аммониевых  $R^1R^2R^3NHCI$ ,  $R^1R^2R^3R^4NCI$  (R – R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NH<sub>2</sub>Cl, RNH<sub>3</sub>Cl, оснований типа углеводородный радикал). примера можно привести В качестве октадециламмоний хлорид С<sub>18</sub>Н<sub>37</sub>NH<sub>3</sub>C1.

Неионогенные ПАВ не диссоциируют. Молекулы их состоят из длинной углеводородной цепи с несколькими полярными, но неионогенными, группами на конце. Такими группами обычно являются гидроксильные или эфирные группы:  $C_nH_{2n+1}(-O\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_m\text{-}OH$ .

## 17.3. Состояние ПАВ в растворе. Критическая концентрация мицеллообразования

Максимально возможная концентрация, при которой коллоидные ПАВ еще находятся в молекулярной (ионной) форме, невелика и лежит в диапазоне  $\sim 10^{-5}$ - $10^{-3}$  моль/л. Мыла, довольно слабые электролиты , находятся в растворе в виде ионов RCOO- и  $\rm M^+$ , недиссоциированных молекул RCOOM, продуктов их гидролиза RCOOH и MOH; соли сульфокислот — в виде ионов, неионогенные

ПАВ - в виде молекул.

Начиная с некоторой концентрации (обычно  $> 10^{-3}$  моль/л), в растворе коллоидного ПАВ начинают образовываться агрегаты поверхностно-активных молекул или ионов.

Эта концентрация получила название критической концентрации мицеллообразования (ККМ). ККМ – это концентрация ПАВ, при которой в его растворе возникает большое количество мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами (ионами), и резко изменяется ряд свойств раствора.

ККМ – одна из наиболее легко определяемых и полезных количественных характеристик растворов ПАВ с гибкими углеводородными цепями.

Методы определения ККМ основаны на резком изменении физикохимических свойств растворов ПАВ (осмотическое давление, светорассеяние, показатель преломления, поверхностное натяжение, плотность и др.) в области ККМ (рис.17.1).

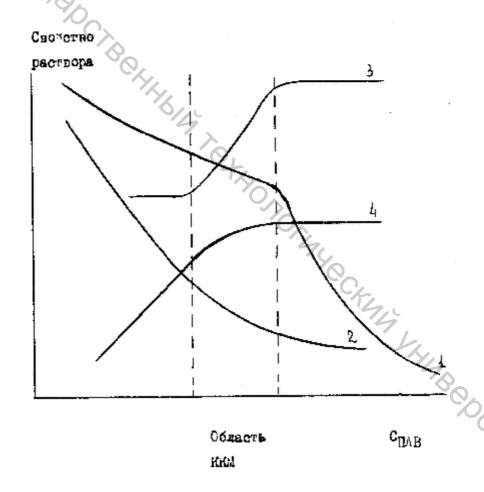


Рис. 17.1. Изменение эквивалентной электропроводности (1), поверхностного натяжения (2), моющей способности (3), осмотического давления (4) при увеличении концентрации ПАВ в растворе.

#### 17.4. Факторы, влияющие на мицеллообразование

Мицеллами мы будем считать агрегаты из длин-ноцепочечных дифильных молекул или ионов ПАВ, образующихся самопроизвольно в их растворах при определенной концентрации (ККМ).

Мицеллы ПАВ характеризуются числом агрегации (числом молекул в мицелле) и мицеллярной массой (суммой молекулярных масс молекул, образующих мицеллу).

Термодинамической движущей силой мицеллообразования являются гидрофобные взаимодействия: углеводородная часть дифильного ПАВ выталкивается из воды, чтобы избежать контакта цепи с водой. Образуются мицеллы, внутренняя часть которых состоит из «жидкого» углеводорода (плотно упакованных углеродных цепей), а внешняя, обращенная к водному раствору, — из полярных групп.

Мицеллообразование — процесс самопроизвольный, то есть для него dG = dH - TdS < 0. Основной вклад в изменение энергии вносит не изменение энтальпии (оно обычно незначительно), а энтропийный фактор. Удаление из воды в мицеллы углеводородных цепей ПАВ разупорядочивает структуру воды, в результате чего энтропия системы возрастает.

Значения ККМ для большинства ионогенных ПАВ лежат в диапазоне ~ 0,1-20 ммоль/л, изменяясь в зависимости от длины углеводородной цепи (с увеличением цепи ККМ уменьшается), концентрации противоионов (чем она больше, тем ККМ обычно меньше), добавок индифферентных электролитов (ККМ уменьшается с увеличением концентрации электролита) и других факторов.

#### 17.5. Виды мицелл в растворе

В первом приближении мицелла ПАВ представляет сферическое, компактное образование, состоящее из жидкого углеводородного ядра, покрытого слоем полярных групп. Такого типа мицелла получила название мицеллы Гартли (рис.). Благодаря ориентации полярных групп, вся мицелла находится в жидкокристаллическом состоянии, подобном конденсированным пленкам. Слой полярных (ионогенных) групп, вместе с контактирующей с каждой из них групп СН<sub>2</sub>, выступает над поверхностью ядра на 0,2-0,5 нм и расположен в жидкой фазе.

Сферические мицеллы Гартли образуются при концентрациях, близких к ККМ. При увеличении концентрации ПАВ появляются более сложные цилиндрические (рис.) и пластинчатые мицеллы, и возможно образование сплошной гелеобразной структуры.

Цилиндрические, палочкообразные, подобные столбику из монет, мицеллы могут организовываться в двухмерногексагональную структуру (рис.17.2, г) во всем объеме раствора.

С дальнейшим ростом концентрации система переходит в пластинчатую (ламеллярную) мезоморфную форму. Сплошная структура в этой фазе (рис.17.2, e)

образована параллельной упаковкой протяженных гибких бимолекулярных слоев с прослойками воды.

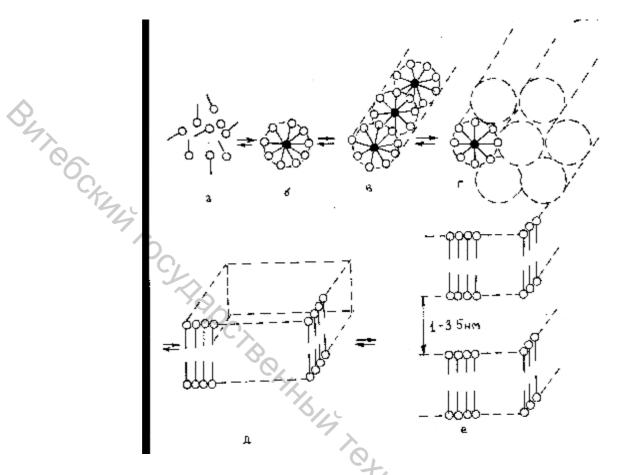


Рис. 17.2. Виды мицелл в растворе ПАВ.

Мезоморфные фазы представляют собой высоковязкие оптически анизотропные (неоднородные) системы, называемые жидкими кристаллами. Последние входят в состав биологических объектов (мембран), широко используются в электронике и других отраслях.

#### 17.6. Солюбилизация

Одним из важных свойств мицеллярных растворов ПАВ является солюбилизация — резкое увеличение растворимости мало- или практически нерастворимых веществ за счет внедрения их в мицеллы. Так, бензол, гептан, керосин, минеральные масла «псевдорастворяются» в водных растворах ПАВ, если их концентрация больше ККМ.

При солюбилизации в зависимости от природы солюбилизата («растворяющегося» вещества) возможно включение его либо внутрь мицеллы, в углеводородную фазу, если солюбилизат гидрофобен, либо в поверхностный слой мицеллы в случае лиофильного солюбилизата, ориентирующего свою углеводородную цепь в углеводородную фазу внутрь мицеллы.

Солюбилизация — одно из свойств мицеллярных растворов ПАВ, определяющих их широкое применение. Это — эмульсионная полимеризация, получение фармацевтических препаратов, один из факторов моющего действия.

#### 17.7. Механизм моющего действия

Одно из основных применений ПАВ – использование их в качестве моющих средств или детергентов.

Моющее действие — это способность растворов детергентов удалять прилипшие к поверхности частицы загрязнений и переводить их во взвешенное состояние. Обычные загрязнения — масляные продукты с частицами пыли, копоти и т.п.

При отрыве частиц грязи от поверхности (рис.) должно выполняться условие самопризвольности процесса:

$$\mathbf{D}G = \mathbf{S}_{MB} + \mathbf{S}_{TB} - \mathbf{S}_{TM} \mathbf{£0}. \tag{17.1}$$

Таким образом, условием моющего действия является выполнение неравенства:

$$S_{TM} {}^{3}S_{MB} + S_{TB},$$
 (17.2)

то есть основной функцией детергента является максимально возможное уменьшение поверхностного натяжения на границах раздела масло (грязь) - вода и твердая поверхность - вода при минимальном изменении поверхностного натяжения на границе раздела твердая поверхность - масло. Это достигается при использовании дифильных веществ, хорошо адсорбирующихся, то есть снижающих поверхностное натяжение как на поверхности раздела масло - вода, так и на поверхности твердое тело - вода.

Хорошие детергенты — анионные ПАВ с числом атомов углерода в цепи 10-18, то есть коллоидные ПАВ, где поверхностно-активные анионы — остатки карбоновых кислот (обыкновенные мыла) или алкилсульфаты и алкиларилсульфонаты (стиральные порошки).

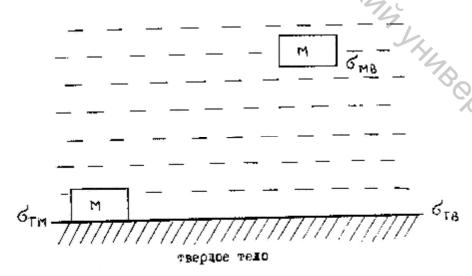


Рис. 17.3. Схема, иллюстрирующая механизм моющего действия. Считалось, что именно мицеллообразование и солюбилизация

загрязнений мицеллами ответственны за моющую способность детергентов. Однако эффективность детергента определяется не только способностью отрывать частицы загрязнений от поверхности за счет изменения поверхностного натяжения, но и способностью удерживать эти частицы во взвешенном состоянии. Таким образом, важную роль играет способность детергентов стабилизировать дисперсную систему, получающуюся при удалении грязи.

Образующаяся при стирке пена содействует механическому уносу загрязнения (прилипают к пузырькам воздуха) или флотации. Но не всегда образование пены усиливает моющее действие детергентов.

Области применения и практическое значение коллоидных поверхностноактивных веществ, нам кажется, читателю понятно, их нетрудно вспомнить, исходя из своего жизненного опыта.

#### Вопросы для самоконтроля.

- 1. Какие требования предъявляются к коллоидным ПАВ? Может ли поверхностно-активное вещество не быть коллоидным ПАВ и наоборот?
- 2. Что означает термин «дифильная молекула»? Правильно ли выражение «гидрофильное», «гидрофобное» ПАВ?
- 3. Как и что характеризуют числа гидрофильно-липофильного баланса молекул ПАВ?
- 4. Как изменяются числа ГЛБ при увеличении длины углеводородного радикала, уменьшении полярности гидрофильной группы молекулы ПАВ?
- 5. Для молекул какого эмульгатора эмульсии в/м или м/в число ГЛБ должно быть больше и почему?
- 6. Как изменяется число агрегации и мицеллярная масса при увеличении концентрации коллоидного ПАВ в дисперсионной среде?
- 7. Как изменяются энергия Гиббса, энтальпия и энтропия системы при мицеллообразонии в растворах коллоидных ПАВ?
- 8. Как влияем на мицеллообразование температура?
- 9. Подчиняется ли состояние раствора при мицеллообразовании закону действующих масс?
- 10. Действием каких факторов можно уменьшить агрегацию в растворах коллоидных ПАВ?
- 11. Приведите график зависимости плотности системы от концентрации коллоидного ПАВ. Как но нему определить критическую концентрацию мицеллообразования?
- 12. Как изменяется ККМ с уменьшением длины углеводородной цепи в ряду ПАВ одного гомологического ряда; с увеличением полярности гидрофильной группы при одинаковой длине цени?

- 13. Какого типа мицеллы образуются в растворе ПАВ при концентрациях, близких к ККМ? Сравните диаметр мицеллы Гартли с размерами молекулы ПАВ.
- 14. Что такое мицеллы Мак-Бена и когда они начинают образовываться в растворах коллоидных ПАВ?
- 15. Лиотропные жидкие кристаллы используются для определения температуры отдельных участков человеческого тела. Попробуйте объяснить, каким образом это делается и на каких свойствах жидких кристаллов основано.
- 16. Как формируются агрегаты ПАВ в неполярных органических средах?
- 17. Можно ли ставить знак равенства между терминами «солюбилизация» и BE SUITE CHARLES TO THE CHARLES THE STATE OF «растворение»?
- 18. Какие ПАВ вы будете использовать при стирке в морской воде?

#### ЛЕКЦИЯ 18

#### ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ РАСТВОРЫ

Основное отличие растворов высокомолекулярных соединений (ВМС) от дисперсных систем заключается в том, что они представляют собой лиофильные системы, термодинамически устойчивые и обратимые. Вся специфика и свойствах и поведении растворов ВМС по сравнению с обычными низкомолекулярными гомогенными системами обусловлена гигантскими размерами молекул ВМС. Именно эта особенность роднит их с ультра, микро- и макрогетерогенными дисперсными системами и именно по этой причине их рассматривают в курсе коллоидной химии.

К высокомолекулярным соединениям мы будем относить вещества с большой молекулярной массой ( $\sim 10^4 \text{--} 10^6$ ), получающиеся из мономера (низкомолекулярного соединения, HMC) реакцией полимеризации или поликонденсации. Сразу же оговоримся, что мы не будем делать различий между терминами «полимер» и «ВМС».

#### 18.1. Общие сведения о высокомолекулярных веществах

К высокомолекулярным веществам относятся вещества, состоящие из больших молекул (макромолекул) с молекулярным весом не менее 10000-15000. Нередко молекулярный вес природных высокомолекулярных соединений достигает нескольких миллионов. Размер макромолекул весьма велик по сравнению с размерами обычных молекул. Например, если длина молекулы этана равна всего нескольким ангстремам, то длина линейных молекул каучука и целлюлозы достигает 4000-8000 Å (при поперечном размере 3-7,5 Å). Молелью подобных молекул могут служить нити длиной от 800 до 1600 мм и диаметром 1 мм.

Высокомолекулярные вещества вследствие их большого молекулярного веса нелетучи и не способны перегоняться. По той же причине высокомолеку лярные вещества весьма чувствительны к воздействию различных внешних факторов. Макромолекулы легко распадаются под действием самых незначительных количеств кислорода и других деструктирующих агентов. Причина различия в чувствительности к химическим воздействиям низко- и высокомо лекулярных веществ становится понятной из следующего примера. Допустим,

что для расщепления одной молекулы вещества на две достаточно одной молекулы кислорода. Тогда для низкомолекулярного вещества с молекулярным весом, равным, например 100, количество кислорода, необходимое для такого расшепления, должно составлять 32 % от его массы. Если же молекулярный вес окисляемого вещества 100000, то кислорода для той же цели потребуется лишь 0,032 % от его массы, что на 1 г вещества составит всего 32·10-5 г кислорода, т.е. количество, которое с трудом может быть обнаружено даже с помощью самых точных аналитических весов. Большинство высокомолекулярных веществ при повышении температуры размягчается постепенно и не имеет определенной температуры плавления. Температура разложения этих веществ ниже температуры кипения. Следовательно, высокомолекулярные вещества могут находиться только в конденсированном состоянии.

Свойства высокомолекулярных веществ зависят не только от размера, но и от формы молекул.

Высокомолекулярные соединения с изодиаметрическими молекулами (например, гемоглобин, печеночный крахмал - гликоген) обычно представляют собой порошкообразные вещества. При растворении они почти не набухают, а растворы этих веществ не обладают высокой вязкостью даже при сравнительно больших концентрациях и подчиняются закону вязкости Пуазейля, закону диффузии Эйнштейна и закону осмотического давления Вант-Гоффа.

Высокомолекулярные соединения с сильно асимметрическими вытянутыми молекулами (например, желатин, целлюлоза и ее производные, натуральный и синтетические каучуки) при растворении очень сильно набухают и образуют высоковязкие растворы, не подчиняющиеся закономерностям, приложимым к растворам низкомолекулярных веществ.

Характерной особенностью высокомолекулярных веществ с линейными молекулами является волокнистая структура, обусловливающая анизотропию свойств и высокую механическую прочность. Поэтому такие вещества обладают способностью образовывать волокна и пленки. Некоторые полимеры обла-LHABOL дают ценнейшим свойством - высокой эластичностью.

#### 18.2. Полидисперсность полимеров

При полимеризации или поликонденсации, вследствие неодинаковости технологических условий, обычно получаются макромолекулы различных размеров, т.е. образуется полимергомологический ряд. Поэтому принято говорить о полидисперсности высокомолекулярного вещества, которую удобно характеризовать кривыми распределения, аналогичными тем, которые рассматривались в гл. П. На рис. 2 изображены типичные кривые распределения для одного и того же полимера. Одна кривая характеризует распределение по числу (a), другая — по массе макромолекул (b).

Существенная разница в форме обеих кривых объясняется тем, что малые макромолекулы, обычно присутствующие в продукте реакции в большом количестве, составляют сравнительно небольшую весовую фракцию.

Следует заметить, что набухание и растворение высокомолекулярных соединений, свойства их растворов, а также физико-механические свойства самих высокомолекулярных веществ существенным образом зависят от их полидисперсности. Поэтому определение и регулирование степени полидисперсности высокомолекулярных веществ играют в технике большую роль.

Для получения более однородных по степени полимеризации или по молекулярному весу высокомолекулярных продуктов обычно проводят их фракционирование методами растворения или осаждения.

Фракционирование растворением основано на зависимости растворимости, полимергомологов от размера молекул: чем меньше молекула, тем лучше растворяется гомолог. Практически для разделения на фракции высокомолекулярное вещество обрабатывают сначала жидкостью, растворяющей низкомолекулярные члены полимергомологического ряда, затем оставшийся продукт обрабатывают жидкостью, растворяющей уже более высокомолекулярные фракции, и т.д. Часто вместо того, чтобы пользоваться различными жидкостями для экстрагирования, применяют смеси двух жидкостей, из которых одна служит хорошим растворителем для всех фракций, а другая является для них нерастворителем. Изменяя в смесях, которыми последовательно проводится экстрагирование, соотношение растворителя и нерастворителя, продукт можно разделить на сколь угодно большое число фракций различного молекулярного веса. Из растворов, полученных в результате фракционированного растворения, экстрагированную фракцию осаждают, прибавляя большое количество нерастворителя. Например, для фракционирования нитрата целлюлозы можно использовать смеси воды с ацетоном, для фракционирования каучука — смеси этилового спирта с бензолом.

Фракционирование осаждением проводят из раствора высокомолекулярного вещества, в котором содержатся все фракции. Приливая к этому раствору все возрастающие количества нерастворителя, в осадке последовательно получают ряд фракций. Естественно, что молекулярный вес этих фракций будет тем меньше, чем больше было прилито нерастворителя, так как наиболее низкомолекулярные фракции всегда обладают наибольшей растворимостью.

Следует отметить, что при фракционировании как растворением, так и осаждением выделение совершенно однородных фракций, в которых все молекулы имели бы одну и ту же длину, практически невозможно, поскольку с

уменьшением разницы в длине цепи различие в растворимости (равно как и во всех других физических свойствах) становится весьма незначительным.

Очень часто высокомолекулярные вещества содержат примеси — электролиты, низкомолекулярные органические вещества. Для очистки высокомолекулярных веществ применяют диализ. Техника диализа растворов высокомолекулярных веществ ничем не отличается от диализа типичных коллоидных систем. Если в водном растворе очищаемого продукта присутствуют только электролиты, для удаления их с успехом можно применять электродиализ. Если продукт нерастворим в жидкости, выбранной для диализа, а способен только набухать в ней, то диализ можно заменить простым вымачиванием высокомолекулярного вещества при периодической смене жидкости.

### 18.3. Природные высокомолекулярные вещества

К природным высокомолекулярным веществам относятся такие важнейшие для биологии и техники органические вещества, как белки, высшие полисахариды, натуральный каучук.

Белки (протеины) представляют собой сложнейшие высокомолекулярные соединения. Это основное вещество, которое входит в состав протоплазмы клеток мынцц, хрящей, сухожилий и кожи животных и человека. Они содержатся также в шелке, молоке (казеин) и растениях, особенно в зернах пшеницы, семенах бобовых (растительные белки). Все известные энзимы, многие гормоны и вирусы также состоят из белков. К белкам, применяемым в технике, следует отнести желатии, казеин, яичный альбумин.

Молекулы белков состоят из аминокислот, содержат ионогенные группы (~СООН, – NH<sub>3</sub>OH) и обладают амфотерными свойствами. Белки растворимы в растворах щелочей, некоторые из них растворимы в воде и разбавленных растворах солей и кислот. Растворы белков очень нестойки к действию температур: при нагревании происходит денатурация многих белков и переход их в нерастворимую форму. Белки осаждаются из растворов электролитами, спиртом и ацетоном. До сих пор многие белки из-за сложности строения не получены синтетическим путем.

Высшие полисахариды. К этим веществам относятся крахмал и целлюлоза.

Крахмал, макромолекула которого состоит из звеньев глюкозы, представляет собой не индивидуальное вещество, а смесь полисахаридов, отличающихся не только размером макромолекул, но и строением. Крахмал является одним из важнейших продуктов фотосинтеза, образующихся в зеленых частях растений, и составляет основную часть питательного вещества хлеба, картофеля и

различных круп. В воде при определенной температуре крахмал набухает и клейстеризуется, образуя внешне однородную густую жидкость — крахмальный клейстер, который широко применяют в технике в качестве клея, для шлихтования и отделки тканей, для проклеивания бумаги и т.д. Путем гидролиза из крахмала получают декстрин, патоку и глюкозу.

Целлюлоза является главной составной частью организма растений, опа придает ему прочность и эластичность. Целлюлоза также состоит из длинных цепочек, составленных из остатков глюкозы, но соединенных друг е другом несколько иначе, чем в молекуле крахмала. Попытки синтезировать целлюлозу еще не привели к положительным результатам, и поэтому ее получают из древесины, соломы и других растительных материалов путем горячей обработки растворами веществ, растворяющих содержащиеся в этих материалах лигнин и другие примеси. Целлюлозу широко используют для получения бумаги. Хлопок и другие виды растительного волокна, представляющие собой почти чистую целлюлозу, применяют в текстильном производстве для получения тканей. Производные целлюлозы — нитрат целлюлозы, ацетат целлюлозы и другие простые и сложные эфиры целлюлозы — применяют для получения кинофотопленок и искусственного волокна.

Натуральный каучук — чрезвычайно ценный материал, обладающий высокой эластичностью. Его добывают из млечного сока (латекса) некоторых растений (каучуконосов). По своей природе — это углеводород, причем его макромолекулы состоят из изопентеновых (изопреновых) остатков. Растворим в углеводородах, обладает пластичностью, особенно заметно проявляющейся при повышении температуры. При нагревании с небольшим количеством серы каучук вулканизуется — молекулы его химически связываются друг с другом посредством мостиков из серы. Вулканизованный каучук (резина) теряет способность растворяться и размягчаться при нагревании, но сохраняет при этом эластические свойства. При нагревании с большим количеством серы в результате образования большого числа поперечных связей между его молекулами каучук теряет эластичность и образует твердый вулканизат, называемый эбонитом.

### 18.4. Синтетические высокомолекулярные вещества

Помимо природных высокомолекулярных веществ в настоящее время в технике и быту применяют ряд синтетических высокомолекулярных продуктов. Сюда следует отнести синтетические каучуки и различные синтетические полимеры. Эти продукты, чрезвычайно разнообразные по химическому строению и свойствам, не только являются полноценными заменителями природных высокомолекулярных веществ, но и получают часто совершенно новое примене-

ние. Так, их используют для получения разнообразных пластмасс, в виде органического стекла, в качестве ионообменных материалов (ионитов) для очистки воды и выделения индивидуальных веществ из смесей, для изготовления деталей самолетов и автомобилей и даже корпусов малотоннажных судов. Показательно, что производство синтетических высокомолекулярных веществ значительно превысило производство не только традиционных конструктивных материалов, но и таких сравнительно новых материалов, как алюминиевые и магниевые сплавы.

К достоинствам синтетических высокомолекулярных веществ относится то, что их можно получать с заданными свойствами — прочностью, эластичностью, химической стойкостью, диэлектрической проницаемостью, подбирая подходящие исходные материалы и регулируя технологический процесс. Кроме того, из синтетических высокомолекулярных веществ можно получать изделия методом непосредственного формования без потери материала в виде стружки и без необходимости последующей обработки изделий.

Широкое применение синтетических высокомолекулярных веществ объясняется также и неограниченными ресурсами сырья, необходимого для их получения. Для синтеза высокомолекулярных веществ используются простейшие продукты переработки нефти и угля, ацетилен, а также отходы ряда отраслей промышленности.

Синтетические каучуки. К синтетическим каучукам относятся изготовляемые в промышленных масштабах полибутадиен, полихлоропрен, бутадиенстирольные и бутадиен-нитрильные сополимеры и ряд других продуктов. Строение молекул этих веществ рассматривается во всех курсах органической химии.

Помимо собственно синтетических каучуков, которые благодаря наличию в их макромолекулах двойной связи способны вулканизоваться так же, как и натуральный каучук, известен ряд синтетических полимеров, лишенных этой способности, но обладающих высокой эластичностью. Сюда относится, например, продукт низкотемпературной полимеризации изобутилена – полиизобутилен. Пленки из полиизобутилена газонепроницаемы и не изменяются под действием воздуха и озона, вследствие чего полиизобутилен широко применяют для изготовления оболочек аэростатов, шаров-пилотов и т.д. При сополимеризации изобутилена с небольшим количеством (2-3 %) диена, например изопрена, получаются продукты, уже содержащие в молекуле небольшое число двойных связей. Эти продукты, способные вулканизоваться, получили название бутилкаучуков.

Полисилоксаны. Это весьма интересные новые высокомолекулярные продукты, применяемые в качестве материала для термостойкой электроизоляции. Полисилоксаны, как и каучуки, обладают высокой эластичностью, но бла-

годаря тому, что основная цепь полисилоксана состоит из атомов кремния и кислорода, эти соединения весьма прочны и более стойки к температурным воздействиям.

Синтетические полимеры. К синтетическим полимерам, в обычных условиях не обладающим высокой эластичностью, относятся полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, поливинилацетат, полиметилакрилат, полиметилметакрилат, полистирол и ряд других широко известных продуктов, идущих для изготовления изделий из пластмасс, пленок и т.д. Эти вещества являются термопластичными, поскольку они могут размягчаться и формоваться при нагревании. К синтетическим полимерам относятся также термореактивные смолы, текучие в исходном состоянии и способные при нагревании в результате химических реакций необратимо отвердевать. К таким смолам следует отнести феноло-формальдегидные и мочевино-формальдегидные смолы, применяемые в технике уже несколько десятилетий.

Из сравнительно новых полимеров назовем лишь полиамиды и полителрафторэтилен.

Полиамиды получают при поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами, например при конденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты, полимеризацией ω-аминокислот и другими методами. В результате этих реакций получается полигексаметиленадипамид. Из полигексаметиленадипамида в США изготовляют искусственное волокно найлон. Это волокно по свойствам близко к шерстяному и шелковому волокнам, а по некоторым свойствам даже превосходит их. Исключительно высокое сопротивление разрыву найлонового волокна, достигающее 4000-4500 кгс/см², объясняется полярностью молекулы полигексаметиленадипамида, возможностью образования водородной связи между отдельными молекулярными цепочками и тем, что в вытянутом волокне полиамид находится главным образом в ориентированном, кристаллическом состоянии.

Быстрому развитию химии соединений фтора обязано производство политетрафторэтилена. Молекулы этого полимера вследствие того, что сильно электроотрицательные атомы фтора расположены в них симметрично, неполярны. Благодаря правильной линейной структуре молекул политетрафторэтилен сравнительно легко кристаллизуется.

Политетрафторэтилен является одним из наиболее высокоплавких кристаллических полимеров. Вместе с тем температура, при которой он становится хрупким, очень низка. В результате этого изделия из политетрафторэтилена могут работать в очень широком интервале температур. По термостабильности, химической стойкости и диэлектрическим свойствам политетрафторэтилен превосходит все известные до сих пор полимеры.

### 18.5. Неорганические высокомолекулярные вещества

Помимо органических, хорошо изученных высокомолекулярных соединений существуют также и неорганические высокомолекулярные вещества. К сожалению, строение их молекул, равно как и свойства их растворов, еще недостаточно изучены.

К высокомолекулярным неорганическим веществам с цепным строением молекулы можно отнести, например, одну из модификаций серы («пластическая» сера), получаемую быстрым охлаждением расплава серы, нагретого выше 300 °C. Благодаря цепному строению молекулы высокомолекулярная сера обладает каучукоподобной эластичностью.

Неорганическим высокомолекулярным веществом является также полифосфонитрилхлорид.

Примером двухмерных высокомолекулярных неорганических веществ служит обыкновенная слюда, молекулы которой имеют форму пластинок. Сюда же следует отнести и алюмосиликаты, из которых состоят глины, и графит, кристаллы которого построены из углеродных шестиугольников, расположенных друг под другом в виде отдельных плоскостей. Благодаря сравнительно большому расстоянию между отдельными слоями и непрочности связи между ними можно считать, что в графите молекулой является каждая отдельная плоскость.

Примером трехмерного неорганического высокомолекулярного соединения может служить алмаз, состоящий из атомов углерода. В кристалле алмаза каждый атом углерода связан с четырьмя другими ближайшими атомами углерода. Кристалл алмаза можно считать одной гигантской молекулой, лишенной ряда свойств, типичных для обычных молекул. Вследствие такого строения алмаз не способен набухать, не растворяется ни в одном из растворителей и обла-CKM4 L дает очень большой твердостью.

### 18.6. Гибкость лицейных макромолекул

Еще не так давно некоторые ученые считали линейные макромолекулы жесткими. Однако опыт последних десятилетий показал, что в большинстве случаев линейные макромолекулы обладают гибкостью.

Чтобы понять причину гибкости динейных макромолекул, рассмотрим строение молскулы этана. Ее можно представить как две группы -СН3, соединенные одинарной связью. Из органической химии известно, что группы -СН3 в молекуле этана способны вращаться вокруг одинарной связи С-С. Это хорощо согласуется с тем, что, например, симметричный дихлорэтан не имеет изомеров. Однако при низких температурах свободное вращение вокруг связи С-С затруднено, так как не все возможные положения групп —СН<sub>3</sub> относительно друг друга равноценны в энергетическом отношении. Такая неравноценность обусловлена тем, что при повороте одной группы —СН<sub>3</sub> по отношению к другой изменяются расстояния между атомами водорода обеих групп. Это ведет к изменению энергии взаимодействия между группами —СН<sub>3</sub>. Поэтому при низких температурах —СН<sub>3</sub>-группы не вращаются вокруг оси С—С, а лишь вращательно колеблются на сравнительно небольшой угол. Только при достаточно высокой температуре благодаря увеличению кинетической энергии может быть преодолен энергетический барьер и группы —СН<sub>3</sub> будут свободно вращаться вокруг соединяющей их связи.

Высота потенциального барьера вращения, естественно тем больше, чем больше разность максимального и минимального значений энергии взаимодействия атомов или групп атомов при их вращении относительно друг друга. Понятно также, что свободное вращение затруднено тем больше, чем больше по размеру атомы, связанные с углеродными атомами. Опыт показал, что даже когда углеродные атомы связаны со сравнительно малыми атомами водорода, свободное вращение вокруг связи С—С требует энергии активации порядка 3000 кал/моль.

Следует заметить, что вращение возможно, если атомы углерода соединены одинарной связью. Вращение групп = $\mathrm{CH}_2$  или  $\equiv \mathrm{CH}$  (например, в молекуле этилена или ацетилена), т.е. вращение вокруг двойной или тройной связи, невозможно. Вместе с тем наличие двойной связи в углеводородной цепи благоприятно влияет на подвижность смежных с этой связью атомов или групп, соединенных одинарной связью.

Так, в группе  $-CH_2 - CH = CH -$  потенциальный барьер, отвечающий вращению вокруг связи  $CH_2$ —CH, на 500 кал/моль ниже энергетического барьера вращения вокруг связи  $CH_2$ — $CH_2$ .

Перейдем теперь к рассмотрению какой-нибудь линейной макромолекулы, например цепочки насыщенного углеводорода. Хорошо известно, что такая цепочка, состоящая из связанных одинарной валентностью атомов углерода и присоединенных к каждому из них двух атомов водорода, расположена не в плоскости, а в пространстве и имеет в идеальном случае зигзагообразную форму. При этом угол между каждыми тремя соседними атомами углерода имеет постоянное значение, равное 109°28', и для изменения его требуется значительная затрата энергии.

Гибкость углеводородной цепочки, как показали Кун, Марк и Гут, обусловливается в основном вращением одних участков цепи относительно других вокруг одинарной валентной связи, соединяющей соседние атомы углерода. Так как таких отдельных связей в макромолекуле множество, то становится понятной та исключительная гибкость, которой обладают углеводородные цепочки.

Кун, Марк и Гут в первом приближении полагали, что вращение вокруг связей С—С в макромолекуле может происходить совершенно свободно, и считали углеводородные молекулы весьма гибкими нитями, которые могут принимать любую форму, совместимую с постоянством валентного угла. Однако Я.И. Френкель и С.Я. Бреслер показали, что и в этом случае, как и для молекулы этана, необходима некоторая энергия активации, т.е. необходимо преодолеть энергетический барьер, зависящий от природы атомов, из которых построена цепь. Иными словами, вращение вокруг связи С—С возможно только при достаточно высоких температурах. Такая зависимость свободы вращения от температуры становится понятной из следующих рассуждений.

С повышением температуры возрастает энергия теплового движения, равная, как известно, для каждой частицы в среднем произведению kT (где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Пока величина kT значительно меньше энергетического барьера, группы атомов только вращательно колеблются около положения равновесия. С возрастанием температуры амплитуда этих колебаний увеличивается и, когда значение kT становится соизмеримым со значением энергетического барьера, начинается вращение, и молекулы приобретают гибкость. Естественно, что при понижении температуры наблюдается обратное явление — свободное вращение вокруг одинарной связи становится невозможным и молекула теряет гибкость.

Если при вращении вокруг связи С—С молекула может принимать не одно, а несколько положений равновесия, то полимер в каждом из таких положений по существу представляет собой отдельный изомер. Такие изомеры М.В. Волькенштейн назвал поворотными изомерами. Очевидно, обычные полимеры являются смесями поворотных изомеров. Поворотные изомеры отличаются от цис- и транс-изомеров тем, что энергетический барьер у них сравнительно невысок и они легко переходят друг в друга.

Мы рассматривали линейную макромолекулу как растянутую зигзагообразную цепочку. Такая форма отвечает наименьшей потенциальной энергии молекулы, и при очень низких температурах линейные макромолекулы стремятся принять эту форму. Вытянутая форма молекулярных цепочек способствует их ориентации, обеспечивает возможность компактной упаковки; именно этим и объясняется способность полимеров, состоящих из линейных макромолекул, кристаллизоваться при растяжении. С повышением температуры, вследствие увеличения гибкости макромолекул, возрастания интенсивности теплового движения отдельных звеньев и благодаря толчкам, получаемым от соседних молекул, линейные макромолекулы могут свертываться и образовывать клубки. Поскольку предельно вытянутое состояние линейной макромолекулы может

быть лишь одним, а конформаций, которые может принимать макромолекула при свертывании, очень много, то естественно, что при достаточно высоких температурах все гибкие молекулы полимера будут представлять собой клубки. При этом состоянии энтропия полимерной системы максимальна, благодаря чему клубкообразное состояние гибких макромолекул при достаточно высоких температурах отвечает и минимуму свободной энергии.

Следует отметить, что цепные макромолекулы с ограниченным вращением звеньев часто представляют как цепи, состоящие из жестких участков, способных совершать тепловое движение как бы независимо друг от друга. Такое движение принято называть микроброуновским, а принимающие в нем участие отрезки цепи — сегментами. Под длиной сегмента, согласно В.А. Каргину и Г.Л. Слонимскому, следует понимать значение молекулярного веса, которое должны были бы иметь молекулы полимера для того, чтобы полимер или его раствор подчинялись обычным для низкомолекулярных веществ закономерностям. Таким образом, сегмент является всего лишь эквивалентной величиной, позволяющей описывать поведение реальных полимерных систем при помощи хорошо известных закономерностей, свойственных идеальным системам.

Длиной сегмента часто приходится пользоваться при изучении физических свойств полимера или его раствора. Если эти свойства независимы друг от друга, то и сегменты могут не совпадать друг с другом. Так, длина сегмента, вычисленная по данным вискозиметрии, обычно не совпадает с длиной сегмента, найденной на основании осмометрических измерений. Поэтому, говоря о длине сегмента, всегда следует указывать, к какому свойству относится эта величина.

Понятно, что чем гибче молекула, тем меньше должен быть ее сегмент. Как правило, сегмент гибких молекул представляет собой отрезок цепи, состоящий из 20-30 атомов элемента, образующего главную цепь. У макромолекул, содержащих полярные группы, сегмент значительно больше. У весьма жестких молекул размер молекулы и длина сегмента совпадают. Поскольку гибкость молекул зависит от температуры, то, понятно, что с увеличением температуры длина сегмента должна уменьшаться. Длина сегмента зависит также от времени воздействия внешней силы. Так как релаксационный переход молекулы от одной конформации к другой требует определенного времени, то при быстрых внешних воздействиях на молекулу часть конформаций не может осуществиться и конформационный набор обедняется. Это приводит к увеличению жесткости макромолекулы и возрастанию длины сегмента.

Из сказанного следует, что сегмент, несмотря на условность, является весьма показательной характеристикой гибкости цепи в данных конкретных условиях.

Выше мы рассматривали линейную макромолекулу независимо от остальных молекул вещества. Однако реальные макромолекулы всегда находятся в конденсированной фазе, т.е. окружены другими макромолекулами. Поэтому при рассмотрении поведения молекулы необходимо учитывать как взаимодействие между входящими в молекулу группами атомов, так и взаимодействие между этими группами и атомными группами соседних молекул. Таким образом, свобода вращения вокруг связи С-С зависит не только от расположения атомных групп в молекуле, но определяется и близлежащими атомными группами других молекул. Иначе, вследствие межмолекулярных взаимодействий возможность изменения формы цепных макромолекул определяется не только самой молекулой, но и соседними молекулами.

Рассмотрим теперь связь гибкости макромолекул с их химической природой. Наиболее гибкими линейными макромолекулами являются цепочки углеводородов, так как из-за незначительного взаимодействия  $-CH_2$  или  $-CH_3$  групп между собой энергетический барьер свободного вращения невелик. К таким высокомолекулярным углеводородам принадлежат натуральный каучук, полибутадиен (бутадиеновый синтетический, каучук), полиизобутилен.

Наличие в макромолекуле полярных заместителей, например –С1, –ОН, –СN, –СООН, делает молекулу менее гибкой, так как взаимодействие между этими заместителями повышает энергетический барьер. Кроме того, полярные заместители обусловливают увеличение взаимодействия с полярными группами соседних молекул. Между этими группами, являющимися диполями, могут возникать как значительные межмолекулярные силы (например, в поливинил-хлориде между атомами хлора), так и водородная связь, если имеются соответствующие условия (например, в полимерах акриловой кислоты между карбоксильными группами). Все это приводит к уменьщению гибкости цепи и повышает жесткость полимеров. К полимерам с цепями ограниченной гибкости (изза содержания в них полярных групп) можно отнести целлюлозу, поливинил-хлорид, полиакрилонитрил и т.д.

Разветвление у макромолекул также сильно влияет на их гибкость. Короткие и часто расположенные боковые цепи увеличивают жесткость макромолекул вследствие возрастания энергетического барьера вращения отдельных звеньев. Более редкие, но более длинные разветвления способствуют уменьшению межмолекулярных взаимодействий и обусловливают «разрыхление» высокомолекулярного вещества. Очевидно, при увеличении длины боковой углеводородной цепи выше оптимальной стерические затруднения начинают перекрывать эффект снижения молекулярных сил притяжения.

Существенно, что на гибкость макромолекулы могут влиять не только соседние молекулы того же полимера, но и молекулы растворителя или пластификатора (например, в растворах или пластифицированных полимерах). При этом наличие растворителя между молекулами полимера может приводить не только к уменьшению энергетического барьера из-за понижения вязкости системы и экранирования полярных групп макромолекул, но и к увеличению энергетического барьера в результате своеобразной «адсорбции» молекул растворителя на макромолекулах, что, конечно, препятствует свободе вращения вокруг связи С—С. Короче говоря, следует помнить, что при растворении в зависимости от условий цепи полимера могут становиться как более гибкими, так и более жесткими.

# лее жесткими. 18.7. Теории растворов высокомолекулярных веществ

Еще 20-40 лет тому назад существовали две теории растворов полимеров. Согласно одной из них (мицеллярная теория), развитой Майером и Марком, макромолекулы находятся в растворе в виде мицелл, согласно второй – достаточно разбавленные растворы высокомолекулярных веществ содержат отдельные, друг с другом не связанные макромолекулы (молекулярная теория).

В соответствии с мицеллярной теорией кинетическими единицами в растворе высокомолекулярных веществ являются пачки макромолекул, удерживаемые вместе межмолекулярными силами. Основанием для создания этой теории послужил взгляд на полимеры как на кристаллические вещества, состоящие из кристаллитов (мицелл) - пучков из 40-60 ориентированных макромолекул. Предполагалось, что при растворении эти кристаллиты не распадаются, а продолжают существовать в растворе. Представления, положенные в основу мицеллярной теории, по существу являлись переносом на растворы высокомолекулярных веществ представлений о природе типичных коллоидных систем лиозолей. И те и другие системы признавались гетерогенными, термодинамически неравновесными и неустойчивыми. Различие между этими двумя типами систем видели в том, что для обеспечения агрегативной устойчивости типичных лиозолей в них должен быть стабилизатор, в то время как растворы высокомолекулярных веществ достаточно устойчивы и без стабилизатора из-за большого сродства дисперсной фазы к дисперсионной среде. Поэтому растворы высокомолекулярных веществ раньше обычно и назывались «лиофилными коллоидными системами».

Весьма сильной сольватацией объясняли и отличия других свойств растворов полимеров и типичных гидрофобных золей. Высокую вязкость растворов полимеров объясняли либо энергетическим связыванием растворителя, либо его иммобилизацией в мицеллах полимера. Более быстрое возрастание осмотического давления в растворах полимера с увеличением концентрации вещества, чем это требуется по линейному закону, также интерпретировали, исходя из того, что в этих растворах растворитель частично связывается полимером и в

результате этого увеличивается отношение числа частиц дисперсной фазы к числу молекул свободного растворителя.

Однако представление о каком-то особом сродстве полимеров к растворителям не имеет достаточных оснований. Еще в 1932 г. Маринеско, определяя количество воды, энергетически связываемой крахмалом, путем сравнения значений диэлектрической проницаемости раствора со значениями диэлектрических проницаемостей его компонентов получил данные, указывающие, что это количество воды незначительно и приблизительно соответствует образованию мономолекулярного слоя. А.В. Думанский, а также С.М. Липатов в результате калориметрических исследований пришли к такому же выводу. Наконец, к аналогичным выводам пришел и А.Г. Пасынский, определявший сольватацию по сжимаемой части растворителя. Этот метод основан на том, что в сольватной оболочке растворитель находится под большим внутренним давлением; сжимаемость он определял по скорости распространения ультразвука в растворах. Ниже приведены обобщенные результаты исследований А.Г. Пасынского по гидратации различных полярных групп ряда органических соединений:

Еще более убедительны результаты исследований растворов полимеров в их собственных гидрированных мономерах. В этом случае говорить о сольватации вообще бессмысленно, поскольку силы взаимодействия между большими и малыми молекулами полимера и мономера имеют одну и ту же природу и должны быть примерно одинаковыми. Однако и здесь наблюдались все явления, характерные для растворов полимеров. Все это опровергает представление о каком-то особом значении сольватации для устойчивости растворов полимеров и указывает на несостоятельность исходных положений мицеллярной теории.

В настоящее время мицеллярная теория потеряла свое значение. Как показали тщательные исследования, высокомолекулярные соединения в подходящих растворителях самопроизвольно диспергируются до отдельных молекул.
Сходство типичных золей и растворов полимеров основано не на том, что и в
этих системах существуют мицеллы, а на том, что в обоих случаях в растворе
содержатся частицы сравнительно большого размера (в первом случае — мицеллы, во втором — макромолекулы).

Почти одновременно с мицеллярной возникла молекулярная теория. Один из авторов молекулярной теории Штаудингер представлял себе эти макромолекулы в растворе в виде жестких палочек. Однако впоследствии было показано, что поведение этих молекул в растворе более сходно с поведением свернутых в клубок гибких нитей.

Следует указать, что конформации свернутой нити в растворе в результате теплового движения все время меняются. В целом, однако, форма клубка всегда остается близкой к форме вытянутого эллипсоида вращения. Это подтверждается тем, что в то время как длина линейных макромолекул превосходит их поперечный размер в сотни и тысячи раз, экспериментально определенная степень асимметрии этих молекул в растворе достигает всего десяти.

Молекулярный клубок при не слишком большой длине цепи еще не плотен, и сквозь просветы может протекать растворитель. Однако по мере увеличения длины макромолекулы изогнутые участки цепи все больше закрывают просветы и в конце концов такой клубок почти полностью теряет способность пропускать растворитель, если, конечно, градиент скорости потока растворителя не достаточно велик для того, чтобы развернуть молекулярный клубок в вытянутую цепочку. Понятно, что чем жестче молекула, тем менее компактен клубок и тем сильнее он вытянут.

Макромолекулы в растворе, конечно, могут находиться в сольватированном состоянии. Однако, как уже указано, сольватация макромолекул в общем невелика, если под сольватно связанной средой понимать растворитель, знергетически взаимодействующий с полимером.

Молекулярная теория находит подтверждение в ряде фактов и наблюдений. Во-первых, определение молекулярных весов в разбавленных растворах полимеров методами, прямо указывающими молекулярный вес частиц (например, методом светорассеяния), однозначно показало отсутствие в таких растворах мицелл, т.е. частиц, состоящих из агрегатов молекул. Во-вторых, растворение высокомолекуляряого вещества, как и растворение низкомолекулярных соединений, идет самопроизвольно, часто с выделением тепла. Например, достаточно желатин внести в воду, а каучук в бензол, чтобы через некоторое время без какого-либо вмешательства извне образовался раствор полимера в растворителе. При диспергировании же вещества до коллоидного состояния, как известно, требуется затрата энергии на преодоление межмолекулярных сил. Втретьих, растворы полимеров термодинамически устойчивы и при соответствующих предосторожностях могут храниться сколь угодно долго. Коллоидные растворы, наоборот, термодинамически неустойчивы и способны стареть. Это объясняется тем, что при растворении полимеров всегда образуется гомогенная система и свободная энергия уменьшается, как и при получении растворов низкомолекулярных веществ, либо за счет выделения тепла в результате взаимодействия полимера с растворителем, либо за счет увеличения энтропии. При получении же гетерогенной коллоидной системы ее свободная энергия всегда возрастает в результате увеличения поверхности дисперсной фазы. В- четвертых, растворение высокомолекулярных соединений не требует присутствия в системе специального стабилизатора. Лиофобные же золи не могут быть получены без специального стабилизатора, придающего системе агрегативную устойчивость. Наконец, растворы полимеров находятся в термодинамическом равновесии и являются обратимыми системами: к ним приложимо известное правило фаз Гиббса.

Отдельные указания на применимость правила фаз к растворам высокомолекулярных веществ имелись еще в начале XX столетия. В.А. Каргин с сотр. подробно исследовал подобные системы и установил связь между применимостью правила фаз к растворению высокомолекулярных соединений и термодинамической устойчивостью и обратимостью растворов. Наиболее важной в этой области является работа В.А. Каргина, З.А. Роговина и С.П. Папкова по исследованию растворов ацетата целлюлозы в различных растворителях — хлороформе, дихлорэтане, метиловом спирте, нитробензоле, метилэтилкетоне, метилпропилкетоне, бензоле, толуоле, этилацетате. Авторы установили, что при ограниченной растворимости ацетата целлюлозы после расслаивания системы и достижения равновесия как в верхнем, так и в нижнем слое раствора устанавливается определенная концентрация ацетата целлюлозы в зависимости от температуры. Процесс растворения оказался строго обратимым и термодинамически равновесным, концентрации были одними и теми же при подходе к заданной температуре как путем нагревания, так и путем охлаждения.

Равновесность и обратимость растворов полимеров были также доказаны В.А. Каргиным, З.А. Роговиным, А.А. Тагер и другими исследователями на опытах с бензилцеллюлозой, нитратом целлюлозы, поливинилхлоридом, желатином и другими высокомолекулярными веществами. Эти исследователи получали насыщенные растворы полимеров в плохих растворителях различными путями. Опыты показали, что если равновесие (расслоение раствора на две фазы или достижение предела растворения) достигалось при одной и той же температуре и давлении, то всегда получались растворы одинаковой концентрации. Для перечисленных высокомолекулярных веществ были получены диаграммы состояния с верхней критической температурой растворения. Однако имеются данные, что для растворов метилцеллюлозы и этилцеллюлозы в воде получаются диаграммы с нижней критической температурой.

Все это свидетельствует о том, что при растворении высокомолекулярных веществ, как и при растворении низкомолекулярных соединений, соблюдается правило фаз, не приложимое к коллоидным системам. Правда, установление равновесия в растворах полимеров вследствие их весьма большой вязкости может длиться весьма долго (например, несколько месяцев), и химику, получающему подобные системы, практически очень часто приходится иметь дело с неравновесными системами. Однако это не меняет существа вопроса.

Все сказанное выше о том, что молекулы полимеров не связаны друг с другом и ведут себя вполне самостоятельно, верно лишь в том случае, когда они находятся в относительно разбавленных растворах. В концентрированных растворах, когда вероятность столкновения молекул растворенного вещества достаточно велика, макромолекулы могут взаимодействовать и образовывать так называемые рои, или ассоциаты. Эти ассоциаты, состоящие из сравнительно малого числа молекул и представляющие собой прообраз пачек, о которых мы уже говорили при рассмотрении структуры полимеров, обычно не обладают достаточной протяженностью и поэтому не могут считаться фазой. Кроме того, ассоциаты, в отличие от мицелл, существуют не постоянно, они возникают в одном месте, затем распадаются и снова возникают в другом. Таким образом, ассоциаты в разбавленных растворах полимеров не являются постоянно существующими образованиями и не имеют определенного состава.

Следует отметить, что образование ассоциатов характерно не только для растворов высокомолекулярных веществ. Ассоциаты образуются и в растворах низкомолекулярных веществ, а также и в индивидуальных жидкостях за счет столкновения и сцепления двух, трех, четырех и более молекул. Таким образом, явление ассоциации близко к явлению флуктуации плотностей в растворах и индивидуальных жидкостях. Особенностью образования ассоциатов в растворах высокомолекулярных веществ является то, что длинные и гибкие макромолекулы могут входить отдельными своими участками в состав различных ассоциатов.

Связи, которые образуются между макромолекулами, входящими в ассоциат, имеют ту же природу, что и связи между молекулами в ассоциатах, возникающих в низкомолекулярных системах. Эти связи могут образовываться за счет межмолекулярных взаимодействий, возникновения водородной связи, а в водных растворах и за счет электростатических сил. Какие силы превалируют при образовании тех или иных ассоциатов, необходимо решать в каждом отдельном случае. При этом обязательно следует учитывать природу растворителя. Понятно, например, что в воде взаимодействие должно происходить, в основном, по углеводородным частям молекул, а в углеводородной среде по полярным группам.

На ассоциацию сильно влияет температура. С повышением температуры увеличивается тепловое движение ассоциатов, и это ведет к их разрушению. Наоборот, понижение температуры способствует ассоциации.

Средний период жизни ассоциатов в растворах низкомолекулярных веществ очень мал и составляет около 10<sup>-10</sup> с. В растворах высокомолекулярных веществ средний период жизни ассоциатов значительно больше, так как для того, чтобы громоздкие макромолекулы оторвались друг от друга, требуется гораздо больше времени. Процессы образования и разрушения ассоциатов при

изменении температуры или концентрации обратимы, т.е. при заданных условиях среднестатистический размер ассоциатов в растворе высокомолекулярных веществ является вполне определенным. Однако поскольку периоды жизни ассоциатов, состоящих из макромолекул, более длительны, то, естественно, что равновесное значение степени ассоциации в растворах высокомолекулярных веществ устанавливается обыкновенно не сразу.

С увеличением концентрации растворов высокомолекулярных веществ или с понижением их температуры размер и длительность существования ассоциатов макромолекул увеличиваются. Это может привести к тому, что при известных условиях ассоциаты сделаются настолько большими и прочными, что их можно будет рассматривать как новую фазу. При образовании этой второй фазы система приобретает способность к расслаиванию, которое может проявиться, например, в коацервации — выделении новообразовавшейся фазы в виде мельчайших капель.

Благодаря тому, что макромолекулы имеют значительную длину и гибкость, а также могут входить в состав различных ассоциатов, явление ассоциации в растворах в итоге может привести и к образованию в системе пространственной сетки, что проявляется в застудневании раствора. Наличие таких сеток, обеспечивающих эластические свойства даже у сравнительно разбавленных растворов полимеров, было доказано Фрейндлихом и Зейфрицем уже в начале XX столетия. В результате наблюдений под микроскопом эти исследователи установили, что если на мельчайшую крупинку никеля в даже очень вязкой жидкости действует магнитное поле, то эта крупинка может перемещаться в жидкости на сколь угодно больщое расстояние. В растворах же высокомолекулярных веществ крупинка передвигается в магнитном поле на очень небольшое расстояние и затем останавливается, а после прекращения действия поля возвращается в первоначальное положение под влиянием эластических сил, обусловленных существованием в растворе сетки из макромолекул. Застудневший раствор обычно со временем претерпевает синерезис, разделяясь на две фазы, - раствор высокомолекулярного вещества в растворителе и раствор растворителя в высокомолекулярном компоненте. Из сказанного следует, что ассоциаты – это не что иное, как зародыши новой фазы.

Наряду с растворами полимеров, могут существовать и их дисперсии, обладающие всеми свойствами коллоидных систем. Частицы таких дисперсий представляют собой большие агрегаты макромолекул.

### 18.8. Термодинамика растворения высокомолекулярных веществ

Растворение высокомолекулярных веществ принято рассматривать как процесс смешения двух жидкостей. Эта точка зрения принимает во внимание как энергетическое взаимодействие между молекулами растворяемого вещества и растворителя, так и действие энтропийного фактора, обусловливающего ранномерное распределение молекул растворенного вещества в растворе. Аналогия между растворением высокомолекулярного вещества и смещением двух жилкостей не является формальной, а отвечает самому существу явления. Так, отраниченное набухание высокомолекулярного вещества соответствует процессу ограниченного смешения, а неограниченное набухание, переходящее в растворение, - процессу неограниченного смешения.

Самопроизвольное растворение высокомолекулярного соединения равно как и всякого другого вещества, при постоянном давлении должно сопровождаться уменьшением изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии при постоянном давлении).

Согласно второму закону термодинамики изобарноизменение изотермического потенциала системы составляет:

омического потенциала системы составляет:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \qquad (18.1)$$

$$H - энтальпия;$$

$$T - абсолютная температура;$$

$$S - энтропия.$$

Когла система не изменяет своего объема, ито

где Н - энтальпия;

Т – абсолютная температура;

S - энтропия.

Когда система не изменяет своего объема, что с известным приближением можно принять для процесса растворения, уравнение (18.1) можно заменить следующим:

$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S, \tag{18.2}$$

F – изохорно-изотермический потенциал (свободная энергия): где

U -- внутренняя энергия.

Очевидно, для того чтобы произошло самопроизвольное растворение полимера,  $\Delta G$  или  $\Delta F$  должны иметь отрицательное значение. Это может быть в двух случаях.

1. При условии  $\Delta H < 0$  (или  $\Delta U < 0$ ), которое соблюдается, если при растворении выделяется тепло, так как изменение энтальпии (или внутренней энергии) равно интегральной теплоте растворения с обратным знаком. Такое условие часто соблюдается на практике, например при растворении полярных

полимеров в полярных растворителях. Положительный тепловой эффект при растворении объясняется тем, что теплота сольватации макромолекул больше теплоты собственно растворения, а, как известно, общий тепловой эффект растворения равен алгебраической сумме теплот сольватации и собственно растворения.

2. При условии  $\Delta S > 0$ , которое всегда осуществляется на практике при растворении, так как энтропия смешения всегда положительна. Энтропия смешения высокомолекулярного вещества с растворителем, рассчитанная на весовую долю вещества, лежит между значениями энтропии растворения низкомолекулярных веществ и типичных коллоидных систем. Поэтому относительная роль энтропийного фактора при растворении высокомолекулярных соединений меньше, чем при растворении низкомолекулярных, и энергетический фактор (сольватация) имеет относительно большое значение. Вместе с тем, поскольку в рассматриваемом случае энтропийный член не равен нулю, а может иметь сравнительно большие значения, некоторые полимеры способны растворяться с поглощением, а не с выделением тепла, т.е. при  $\Delta H > 0$  (или  $\Delta U > 0$ ). Это обусловлено тем, что в таких случаях  $T \cdot \Delta S > \Delta H$  (или  $T \cdot \Delta S > \Delta U$ ) и, следовательно,  $\Delta G$  (или  $\Delta F$ ) меньше 0.

Как известно, мольная энтропия смешения двух веществ для идеальной системы или изменение энтропии системы при растворении некоторого количества вещества в данном объеме растворителя находится из следующего термодинамического уравнения:

$$\Delta S = -R \cdot (n_1 \cdot \ln N_1 + n_2 \cdot \ln N_2), \tag{18.3}$$

THO 170 1440 где R – универсальная газовая постоянная; n<sub>1</sub> и n<sub>2</sub> – число молей смешиваемых компонентов;  $N_1$  и  $N_2$  – мольные доли обоих компонентов.

В этом уравнении, равно как и во всех уравнениях термодинамики, индексами 1 и 2 обозначены величины, относящиеся к растворителю и растворенному веществу соответственно.

Если исходить из представлений, используемых при вычислении идеальной энтропии смешения изодиаметрических молекул, зависящей только от числа смешивающихся молекул, то повышение молекулярного веса одного компонента должно приводить к уменьшению числа молекул этого компонента в 1 г системы и, следовательно, к уменьшению энтропии смешения данных весовых количеств обоих веществ. Энтальпия (или внутренняя энергия) не должна изменяться, поскольку весовые количества смешивающихся компонентов, а, следовательно, и число взаимодействующих атомных групп не изменяются. Отсюда следует, что по мере повышения молекулярного веса полимера значение энтропийного члена  $T \cdot \Delta S$  в уравнениях (18.1) и (18.2) будет неограниченно уменьшаться и определяющее значение должен приобрести энергетический член  $\Delta H$  или  $\Delta U$ . Однако при исследовании растворения высокомолекулярных веществ с цепными молекулами было установлено, что подобная зависимость соблюдается в той или иной степени только для полимеров с жесткими молекулами. При растворении же гибких цепных молекул в низкомолекулярных жидкостях, как показал ряд тщательных исследований, энтропия смешения обычно значительно превышает энтропию смешения идеальной системы, причем тем больше, чем больше молекулярный вес полимера. Аномально большая энтропия смешения при растворении полимеров, превышающая в сотни и тысяч раз идеальную, объясняется тем, что при этом сильно возрастает возможность движения в растворе отдельных участков (сегментов) гибких цепных молекул. Можно считать, что в растворе сегменты макромолекул играют, по существу, роль отдельных кинетических единиц. Иначе это можно сформулировать таким образом, что полимеры с гибкими молекулами ведут себя так, как если бы они обладали идеальной энтропией смешения, но зато меньшим молекулярным весом (при том же весовом количестве).

Согласно статистической физике увеличение энтропии при растворении высокомолекулярных веществ объясняется тем, что макромолекулы в растворе могут быть расположены различным образом, причем каждая макромолекула может осуществлять большое число конформаций. В нерастворенном полимере цепные молекулы мешают друг другу принимать любые конформации. При наличии же между макромолекулами обычных малых молекул растворителя стесняющее действие молекулярных цепочек друг на друга становится все меньше, и, наконец, в предельно разбавленном растворе, когда макромолекулы очень далеки друг от друга, они могут принимать практически любые конформации. Иначе говоря, термодинамическая вероятность состояния макромолекул в маловязком растворе больше, чем в исходном полимере.

Обозначим через  $W_H$  начальную термодинамическую вероятность состояния макромолекул (до растворения) и через  $W_K$  – конечную (после растворения). Как известно, вероятность W связана с энтропией S уравнением Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W \,, \tag{18.4}$$

где k – постоянная Больцмана.

Тогда изменение энтропии при переходе вещества в раствор будет:

$$\Delta S = S_K - S_H = k \cdot \ln W_K - k \cdot \ln W_H = k \cdot \ln \left(\frac{W_K}{W_H}\right), \tag{18.5}$$

Так как вероятность  $W_K$  всегда больше  $W_H$ , то приращение энтропии растворения всегда положительно. Из приведенного уравнения видно, что с увеличением вероятности в результате растворения энтропия системы всегда возрастает.

Из сказанного можно сделать важный вывод, что высокомолекулярные вещества с гибкими макромолекулами должны всегда лучше растворяться, чем с жесткими, поскольку первые могут располагаться в растворе значительно большим числом способов. Кроме того, следует помнить, что у жестких макромолекул, обычно ориентированных более или менее параллельно, энергия взаимодействия между отдельными молекулярными цепочками очень велика, и такие цепи трудно оторвать друг от друга. Этими обстоятельствами и можно объяснить обычно весьма ограниченное число растворителей для высокомолекулярных веществ с жесткими цепями (целлюлоза, поливинилхлорид, полиамиды).

Как уже было указано, для растворения существенно соблюдение одного условия — уменьшение изобарно-изотермического потенциала системы. Поэтому растворение может осуществляться и тогда, когда тепловой эффект отрицателен, но энтропия системы при растворении возрастает настолько, что в итоге обуславливает уменьшение изобарно-изотермического потенциала.

При повышении температуры значение энтропийного фактора становится все больше, и, таким образом, для всякого высокомолекулярного вещества и растворителя должна существовать критическая температура растворения  $T_{\rm KPHF}$ , выше которой наблюдается их смещение во всех отношениях. Теоретически такая критическая температура должна существовать для любой комбинации высокомолекулярного вещества и растворителя. Практически же она во многих случаях не может быть достигнута из-за низкой температуры кипеция растворителя и низкой температуры деструкции высокомолекулярного вещества. Критическую температуру смешения легко найти из условия  $\Delta H - T_{KPHT} \cdot \Delta S = 0$  или  $\Delta H = T_{KPHT} \cdot \Delta S$ .

Отсюда

$$T_{KPHT} = \frac{\Delta H}{\Delta S}, \qquad (18.6)$$

где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  – соответственно изменение энтальпии и энтропии при растворении.

Опыт последних лет показал, что при растворении полимеров энтропийный фактор благодаря аномально большой энтропии смешения в некоторых случаях играет основную роль. Например, он почти целиком определяет растворимость неполярных полимеров в углеводородах. Поэтому-то оказались неправы те исследователи (Кац, Бренстед), которые пытались объяснить растворимость полимеров только влиянием энергетического фактора. Однако, когда имеют дело с полярными полимерами, например, когда растворяют желатин в воде или нитрат целлюлозы в ацетоне, энергетический фактор может играть существенную роль и его влиянием нельзя пренебрегать.

### 18.9. Набухание высокомолекулярных веществ

Растворение высокомолекулярных веществ с линейными гибкими молекулами в отличие от растворения низкомолекулярных соединений сопровождается набуханием, или, вернее, набухание таких веществ является первым этапом их растворения. При набухании высокомолекулярное вещество поглощает низкомолекулярный растворитель, значительно увеличивается в массе, при этом изменяет механические свойства без потери однородности. Объем высокомолекулярного вещества при набухании может увеличиваться до 1000-1500 %.

С набуханием нельзя смешивать процесс капиллярного впитывания, при котором жидкость заполняет микроскопические пустоты, имеющиеся в твёрдом теле. Размеры твёрдого тела при этом обычно не увеличиваются.

Набухание имеет большое значение в природе и технике. Набухание лежит в основе таких процессов, как клейстеризация крахмала, мерсеризация в текстильной технологии, придание нажора обезволошенной шкуре в кожевенном производстве. Ряд явлений в организмах животных и растений также можно объяснить набуханием.

Причиной набухания является то, что при растворении происходит не только диффузия молекул растворяемого вещества в растворитель, как это имеет место при растворении низкомолекулярных веществ, но, главным образом, диффузия молекул растворителя в высокомолекулярное вещество. Последнее связано с тем, что макромолекулы в обычных аморфных высокомолекулярных веществах упакованы сравнительно неплотно и в результате теплового движения гибких цепей между ними периодически образуются весьма малые пространства, в которые могут проникать молекулы растворителя. Так как под-

вижность маленьких молекул растворителя во много раз больше подвижности макромолекул, сначала, главным образом, происходит диффузия молекул растворителя в полимер, что сопровождается увеличением объема последнего, и только уже затем макромолекулы, связь между которыми сильно ослабилась, отрываются от основной массы вещества и диффундируют в среду, образуя однородный истинный раствор.

Заметим, что поскольку растворимость связана с движением в растворе не всей макромолекулы, а ее сегментов, то она не должна зависеть от молекулярного веса полимера. Однако он весьма значительно сказывается на скорости растворения. Чем меньше молекулярный вес, тем больше растворение высокополимера похоже на растворение низкомолекулярного вещества. Известно, например, что деструктированный каучук растворяется без набухания. Наоборот, с увеличением молекулярного веса растворение полимеров замедляется. При весьма малых скоростях растворения, что наблюдается, когда молекулы полимера очень большие, может даже создаться неправильное представление о нерастворимости вещества. Из сказанного также понятно, что если молекулы полимера жесткие, т.е. если длина сегмента практически равна длине всей цепи, растворимость всегда должна зависеть, от степени полимеризации.

Существенно, что высокомолекулярные вещества со сферическими молекулами при растворении не набухают или набухают очень слабо. В качестве типичного примера можно привести гликоген, состоящий из глобулярных молекул. Образцы гликогена, обладающие весьма большим молекулярным весом 800000, при растворении не набухают. Это указывает, что диффузия не может рассматриваться как единственный фактор, управляющий набуханием. Отсутствие способности набухать у веществ со сферическими макромолекулами объясняется тем, что когезионные силы, приходящиеся на сферическую молекулу, благодаря ее сравнительно небольшой поверхности всегда меньше, чем те же силы, приходящиеся на линейную макромолекулу. Благодаря малой когезионной энергии высокомолекулярных веществ со сферическими молекулами их растворение облегчается.

Описанная картина набухания высокомолекулярных соединений с линейными макромолекулами наблюдается в простейшем случае, когда набухание и растворение носят почти чисто энтропийный характер, например при растворении каучуков в углеводородах. Когда молекулы растворителя энергетически взаимодействуют с молекулами высокомолекулярного вещества, как, например, при растворении желатина в воде, механизм растворения усложняется. В этом случае можно считать, что растворение протекает в две стадии, хотя, конечно, вторая стадия практически начинается раньше окончания первой.

На первой стадии набухания происходит сольватация макромолекул в результате диффузии растворителя в высокомолекулярное вещество. Эта стадия

характеризуется выделением тепла и упорядочением расположения молекул растворителя около макромолекул, в результате, чего энтропия системы в первой стадии растворения обычно даже понижается. Основное значение этой стадии при растворении сводится к разрушению связей между отдельными макромолекулами, вследствие чего цепи становятся свободными и способны совершать тепловое движение в целом.

Второй стадией является набухание или растворение, обусловленное чисто энтропийными причинами. В этой стадии, поскольку сольватация уже завершилась, тепловой эффект равен нулю или даже имеет отрицательное значение, а энтропия резко возрастает вследствие смешения громоздких и гибких макромолекул с маленькими молекулами растворителя. Вторую стадию растворения можно рассматривать как чисто осмотический процесс.

На набухании и растворении полимеров сказывается их физическое состояние. Конечно, легче всего набухают и растворяются полимеры в вязкотекучем и высокоэластическом состоянии, молекулы которых связаны друг с другом наименее прочно. Значительно труднее растворяются полимеры, находящиеся в застеклованном состоянии. В этом случае сначала при контакте полимера с растворителем молекулы растворителя проникают в поверхностный слой полимера, что вызывает поверхностное набухание его. Далее набухший полимер растворяется таким же образом, как и высокоэластичный полимер. Граница раздела между твердым полимером, в который еще не проник растворитель, и набухшим его слоем постепенно продвигается внутрь вещества со скоростью диффузии растворителя в стеклообразный полимер.

Наиболее трудно растворимы кристаллические полимеры. С растворителем в первую очередь будут взаимодействовать неупорядоченные области таких полимеров. В кристаллические области растворитель сможет проникать, если он экзотермически взаимодействует с полимером, так как разрушение кристаллических областей всегда сопровождается значительным поглощением тепла. В противном случае для растворения кристаллической части систему необходимо нагревать.

Набухание далеко не всегда кончается растворением. Очень часто после достижения известной степени набухания процесс прекращается. Одна из причин такого явления может заключаться в том, что высокомолекулярное вещество и растворитель способны смешиваться ограниченно. Поэтому в результате набухания в системе образуются две фазы — насыщенный раствор полимера в растворителе (собственно раствор) и насыщенный раствор растворителя в полимере (гель, студень). Такое ограниченное набухание носит равновесный характер, т.е. объем набухшего до предела высокомолекулярного вещества неограниченно долго остается неизменным, если только в системе не произойдут химические изменения. Примерами набухания, обусловленного ограниченным

растворением, являются набухание поливинилхлорида в ацетоне и полихлоропрена в бензоле. Следует отметить, что ограниченное набухание, причина которого кроется в ограниченном растворении, очень часто при изменении условий опыта переходит в неограниченное. Так, желатин и агар, набухающие ограниченно в холодной воде, в теплой воде набухают неограниченно.

В настоящее время еще невозможно точно установить связь между природой растворителя и его способностью растворять данное высокомолекулярное вещество. Обычно ограничиваются эмпирическим правилом — подобное растворяется в подобном. Иными словами, неполярные полимеры растворяются в неполярных растворителях, а полярные — в полярных. Джи установил связь между способностью растворителей вызывать набухание и растворение полимера и значениями плотностей когезионных энергий этих растворителей. Удельная плотность когезионной энергии  $E/U_{мол}$  (где  $E-V_{мол}$ )

или скрытая теплота испарения,  $U_{\text{мол}}$  — мольный объем) представляет собой энергию, которую необходимо затратить для того, чтобы раздвинуть молекулы, содержащиеся в  $1 \text{ см}^3$  полимера, на расстояние, превышающее сферу их действия. На ряде примеров было показано, что максимальное набухание наблюдается, когда удельные плотности когезионной энергии растворителя и полимера равны или близки.

Другая причина ограниченного набухания высокомолекулярного вещества заключается в том, что между молекулами полимера могут существовать поперечные химические связи (так называемые мостики), и все вещество по существу представляет собой пространственную сетку. Это препятствует отрыву макромолекул друг от друга и переходу их в раствор. Кроме того, если даже не все молекулы полимера связаны в пространственную сетку, то такая сетка может играть роль мембраны, проницаемой для малых молекул растворителя и препятствующей диффузии макромолекул из объема набухшего полимера. В результате увеличения объема высокомолекулярного вещества при набухании в пространственной сетке появляются напряжения, что и приводит к прекращению набухания. Примером ограниченного набухания, обусловленного наличием прочной пространственной сетки, является набухание вулканизованного каучука в бензоле.

Ограниченное растворение полимера вследствие наличия в нем пространственной молекулярной сетки можно трактовать и с термодинамической точки зрения. Действительно, при набухании такого полимера гибкие участки макромолекул, лежащие между узлами сетки, растягиваются и распрямляются и, следовательно, «энтропийные пружины» переходят в менее вероятное состояние. В результате энтропия системы уменьшается, причем это уменьшение может стать равным увеличению энтропии в результате смешения. В этот момент па-

бухание прекратится, т.е. система придет в равновесное состояние. Правильность приведенных рассуждений подтверждается наличием связи между модулем упругости полимеров и их способностью к набуханию (Флори).

Следует заметить, что при большом числе поперечных химических связей между макромолекулами высокомолекулярное вещество перестает не только растворяться, но и набухать. Примером может служить эбонит - вулканизованный каучук с 25-30 %-ным содержанием серы. Вследствие частоты и жесткости пространственной сетки молекулы растворителя уже не могут проникать в полимер и раздвигать его цепи. Поэтому набухание эбонита не происходит. При малом числе связей между макромолекулами ограниченно набухающий полимер, в результате его механической обработки, например вальцевания, можно превратить в неограниченно набухающий. При вальцевании редкие поперечные связи разрываются, и полимер приобретает способность растворяться.

Между обоими возможными случаями ограниченного набухания, один из которых обусловлен ограниченностью смешения, а другой – пространственной структурой полимера, нет принципиального различия. Можно принять, что в первом случае высокополимер представляет собой пространственную сетку, но только связи здесь обусловлены не химическими, а межмолекулярными силами. Тогда ограниченное растворение такого полимера можно объяснить тем, что плохой растворитель просто не может разрушить эти связи или разрушает их частично, что и находит свое выражение в ограниченном набухании. e thonormy

### Вопросы для самоконтроля.

- 1. Правильно ли следующее определение полимера: «Полимер вещество с большой молекулярной массой, состоящее из повторяющихся молекул мономера»?
- 2. Можно ли к высокомолекулярным соединениям отнести алмаз, графит, воду (ж), белки?
- 3. Чем конформация отличается от конфигурации?
- 4. Какая особенность строения полимеров является причиной такого свойства, как эластичность?
- 5. Какая особенность ВМС обусловливает их рассмотрение в курсе коллоидной химии?
- 6. Как число возможных конформаций молекулы ВМС связано с термодинамической вероятностью существования системы?
- 7. Как будет изменяться энтропия системы, если под действием внешней силы полимерная цепь начнет «вытягиваться»?

- 8. Какие фазовые состояния нехарактерны для полимеров? Какие физические состояния линейных полимеров соответствуют аморфному фазовому состоянию?
- 9. В чем принципиальные отличия и сходства растворов ВМС с истинными растворами; лиозолями?
- 10. Чем ограниченное набухание отличается от неограниченного?
- 11. Чем студень отличается от истинного раствора, лиозоля, геля?
- 12.Отличаются ли диффузи...
  гичных процессов в растворах? В чем причины этого:
  13.Подберите условия хранения водного раствора лактоглобулина,
  (-Ц.... = 5.9), препятствующие его застудневанию.

  - кает из вискозиметра Оствальда за 47 с, а дистиллированная вода плотностью 1000 кг/м<sup>3</sup> – за 27 с в тех же условиях и из того же прибора. Определите относительную, удельную и абсолютные вязкости раствора полимера, если вязкость воды равна 1-10-3 Па-с.
  - 15. Расположите катионы щелочных металлов по способности их усиливать процесс набухания; анионы галогенов по способности уменыпать процесс застудневания.
  - 16. Рассчитайте молекулярную массу гемоглобина, если его характеристическая вязкость равна 3,6·10<sup>-3</sup>, а константы в уравнении Штаудинrepa K=1,12·10<sup>-5</sup> и  $\alpha = 0.5$ .
  - 17.К какому из электродов будет двигаться при электрофорезе белок рибонуклеаза (р $H_{WDT} = 9,5$ ), помещенный в буферный раствор с рH, равным 9,2?
  - 18. При каких значениях рН лучше провести электрофоретическое отделение гемоглобина (р $H_{WYI} = 6.9$ ), от других белков крови, р $H_{WYI}$ , которых лежит в диапазоне 4,4-5,7?
  - 19. Определите знак заряда белковой цепи В-лактоглобулина (рН<sub>ил</sub>=5,2), помещенного в раствор, полученный смещением 20 мл 0,02 Н раствора ацетата натрия и 100 мл 0,01 Н раствора уксусной кислоты. POCH TO Y  $\left(pK_{CH_1COOH}=4,76\right)$

### ПРИЛОЖЕНИЕ

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ

Постоянная	Значение в СГС	Значение в СИ
Число Авогадро (N <sub>A</sub> )	$6.0225 \cdot 10^{23}$	6.0225·10 <sup>23</sup>
Постоянная Больдмана (k)	1,3805-10 <sup>-16</sup> ppr/K	1.3805-10 <sup>-23</sup> Дж/К
Заряд электрона (е)	4,803·10 <sup>-10</sup> эл.ст.ед.	1,602·10 <sup>-19</sup> Кл
Масса электрона (m <sub>e</sub> )	9,1096·10 <sup>-28</sup> г	9,1096-10 <sup>-31</sup> кг
Число Фарадея (F)	96486,7 Кл/ґ-экв	96486.7 Кл/моль
Постоянная Планка (k)	6,6256·10 <sup>-27</sup> эрг∙с	6,6256·10 <sup>-34</sup> Дж·с
Масса протона (Мр)	<b>1,6725</b> ·10 <sup>-24</sup> г	1,6725·10 <sup>-27</sup> κτ
Скорость света в вакууме (с)	2,99795·10 <sup>10</sup> см/с	2.99795-10 <sup>8</sup> м/с
Постоянная Ридберга (R <sub>II</sub> )	1.09737·10 <sup>3</sup> cm <sup>-1</sup>	1,09737·10 <sup>7</sup> м <sup>-1</sup>
Ускорение силы тяжести (g)	980,7 cm/c <sup>2</sup>	9,807 м/с <sup>2</sup>

ЗНАЧЕНИЯ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ ПОСТОЯННОЙ

Единицы Дж эрг		ંગુર	л - атм	кал	мм.pm.cm. · мл
	моль · К	моль · К	моль · К	моль · К	моль · К
Р	8,314	8,314·10 <sup>7</sup>	0,08205	1.987	62358

## полезные пересчетные коэффициенты

1 ангстрем (Å) =  $10^{-8}$  см = 0.1 нм =  $10^{-10}$  м

1 атм = 760 мм рт.ст. = 760 торр =  $1,01325 \cdot 10^6$  дин/см<sup>2</sup> = 101325 H/м<sup>2</sup>

 $1 \text{ бар} = 10^6 \text{ дин/см}^2 = 0.987 \text{ атм} = 100007.8 \text{ H/м}^2$ 

1 кулон =  $2.9979 \cdot 10^9$  эл.ст.ед.

 $1 \text{ эВ} = 23,06 \text{ ккал/моль} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 8066 \text{ см}^{-1}$ 

1 фарадей = 96487 Кл/г-экв = 23062 кал/В·г-экв

# названия больших и малых множителей при единицах A LAMBOOCH TOX

Пико (п)	10 <sup>-12</sup>
Нано (н)	10-9
Микро (мк)	10 <sup>-6</sup>
Милли (м)	10 <sup>-3</sup>
Санти (с)	10-2
Деци (д)	10 <sup>-1</sup>
Дека (да)	10
Гекто (г)	102
Кило (к)	103
Mera (M)	106
Гига (Г)	109

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ В СИСТЕМЕ СИ И КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕСЧЕТА В СИСТЕМУ СИ

Величина. символ	Единица измерения в СИ	Старая система	Коэффициент нересчета в СР	
1	2	3	4	
Работа. А	Дж/моль	л атм/модь	1.013-105	
Молярная масса, М	кг/кг-атом	г/г-атом	1	
Молярность, С	кмоль/м <sup>3</sup>	моль/л	1	
Теплоемкость, с	Дж/моль-К	кал/моль-К	4,184	
Плотность, р	кг/м³	г/см <sup>3</sup>	103	
Энергия, Е	Дж	эрг	10-7	
ЭДС, Е	В	В	1	
Электродный потенциал, е	В	В	1	
Эптальпия. Н	Дж/кмоль	ккал/моль	4.14.106	
Изобарно-изотермический потенциал. G	Дж/кмоль	ккал/моль	4.14.106	
Изохорно-изотермический потенциал, F	Дж/кмоль	ккал/моль	4,14·10 <sup>6</sup>	
Теплота, Q	Дж	кал	4.184	
Сила, Е	H	ДИН	10-5	
Macea, m	кг О	r	10 <sup>-3</sup>	
Криоскопическая постояи-	град · 10³ · кг	град - л		
ная, К	кмоль	моль	1	
Эбулиоскопическая посто-	град · 10³ · кг	град · л моль		
янная, Е	КМОЛЬ			
Длика, 1	М	СМ	10"2	
Давление, Р	H/м <sup>2</sup> (Па)	мм рт.ст.	1.33-102	
	H/м² (Па)	атм	1,01.105	
Энтрония,	Дж/моль•К	кал/моль:К	4,184	
Температура, Т	К	°C	+ 273	
Скорость, w	м/с	см/с	10-2	
Объем, V	м <sup>3</sup>	11	10-3	
Удельная электропровод- ность, æ	См·м-1	Om <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup>	102	
Эквивалентная электропро- водность, х	См-м <sup>2</sup> -кг-экв <sup>-1</sup>	Ом <sup>-1</sup> -см <sup>2</sup> -кг-экв <sup>-1</sup>	10-1	
Длина волны, х	М	Å	10-10	

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии: учебник для студентов вузов / C. C. Воюцкий. — 2-е изд., перераб. и доп. — Москва: Химия, 1976. — 512 c.
- 2. Герасимов, Я. И. Курс физической химии: Учебник для студентов вузов. Т. 1 / Я. И. Герасимов. - 2-е изд., исправл. - Москва: Химия, 1970.-592 c.
- 3. Герасимов, Я. И. Курс физической химии: учебник для студентов вузов. Т. 2 / Я. И. Герасимов. - 2-е изд., исправл. - Москва: Химия, 1973.- 623 с.
- 4. Киреев, В. А. Курс физической химии: учебник для студентов вузов / В. А. Киреев. - 3-е изд., перераб. и доп. - Москва: Химия, 1975. -775 c.
- 5. Кулезнёв, В. Н. Химия и физика полимеров : учебник для студентов вузов / В. Н. Кулезнёв, В. А. Шершнёв. - Москва : Высшая школа, 1988, -312 c.
- 6. Малахов, А. Я. Физическая и коллоидная химия: учебник для студентов вузов / А. Я. Малахов. – Москва : Высшая школа, 1981. – 532 с.
- 7. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии: учебник для студентов вузов / Ю. Г. Фролов. - Москва: Химия, 1989. - 464 с.
- 8. Шур, А. М. Высокомолекулярные соединения: учебник для студентов вузов / А. М. Шур. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 1981. – 656 с.
- 9. Назин, А. Г. Физическая химия: учебно-методический комплекс для тудентов спец...
  ных энергоносителей и угле-г
  Молоток. – Новополоцк : ПГУ, 2005. – э.-.
  Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии : учебник дов / С. С. Воюцкий. – Москва : Химия, 1976. – 512 с.
- 10. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии : учебник для студентов ву-

# СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Лекция 1. Строение вещества	6
Лекция 2. Первый закон термодинамики	27
Лекция 3. Второй закон термодинамики	40
Лекция 4. Термодинамика химического и фазового равновесия	59
Лекция 5. Химическая кинетика	76
Лекция 6. Катализ и катализаторы	105
Лекция 7. Растворы	117
Лекция 8. Растворы электролитов	142
Лекция 9. Электродные процессы. Гальванические элементы	154
Лекция 10. Дисперсные системы. Поверхностные явления	175
Лекция 11. Адсорбция на границе раздела твердое тело (жидкость)-газ	183
Лекция 12. Адсорбция на границе твердое тело-жидкость. Адгезия и	
смачивание	212
Лекция 13. Получение и молекулярно-кинетические свойства дисперсных	
систем	228
Лекция 14. Оптические и электрокинетические свойства дисперсных систем	240
Лекция 15. Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем.	
Структурообразование в дисперсных системах	257
Лекция 16. Отдельные представители дисперсных систем	274
Лекция 17. Коллоидные поверхностно-активные вещества	288
Лекция 18. Высокомолекулярные соединения и их растворы	296
ПРИЛОЖЕНИЕ	324
Лекция 17. Коллондные поверхностно-активные вещества Лекция 18. Высокомолекулярные соединения и их растворы ПРИЛОЖЕНИЕ ЛИТЕРАТУРА	326
	<b>&gt;</b>