



А.Б. ЛУКЬЯНОВ

Физическая и коллоидная химия

ИЗДАНИЕ 2-е,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено Управлением высшего и среднего
специального образования
Государственного агропромышленного
комитета СССР
в качестве учебника
для средних специальных учебных заведений
по пищевым специальностям*



МОСКВА
«ХИМИЯ»
1988

ББК 541
Л 84
УДК 541.11/.18(075.32)

Рецензент: преподаватель Мичуринского техникума
пищевой промышленности Н. А. Логунова

Лукьянов А. Б.

Л 84 Физическая и коллоидная химия: Учебник для
техникумов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.:
Химия, 1988. — 288 с.: ил.
ISBN 5-7245-0019-1

Учебник составлен в соответствии с программой курса физической и коллоидной химии для техникумов пищевой промышленности, утвержденной в 1982 г.

В первом разделе учебника изложены основы физической химии: учение об агрегатном состоянии вещества, химическая термодинамика, учение о растворах, электрохимия и др. Во втором разделе описаны свойства различных дисперсных систем и поверхностные явления. С современных научных позиций изложены классификация дисперсных систем, свойства растворов коллоидных ПАВ и высокомолекулярных соединений.

Теоретический материал иллюстрируется решениями задач и примерами из технологии пищевых производств.

Л 1806000000-134
050(01)-88 Св. пл. для сред. спец. учеб. заведений 2-88

ББК 541

ISBN 5-7245-0019-1

© Издательство «Химия», 1988

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	7
Введение	9
РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ. Физическая химия	12
Глава I. Агрегатные состояния. Основные свойства газов, жидкостей и твердых тел	12
§ 1. Общая характеристика основных агрегатных состояний	12
§ 2. Газообразное состояние	13
§ 3*. Молекулярно-кинетическая теория газов	16
§ 4. Жидкое состояние	17
§ 5. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение	19
§ 6. Вязкость жидкостей	23
§ 7*. Вода	26
§ 8. Твердое состояние	28
Глава II. Основы химической термодинамики	33
§ 1. Содержание и основные понятия термодинамики	33
§ 2. Первое начало термодинамики. Энтальпия	35
§ 3. Термохимия. Закон Гесса	37
§ 4. Теплоты образования и сгорания химических соединений	40
§ 5. Второе начало термодинамики	42
§ 6. Термодинамические факторы, определяющие направление процессов. Термодинамические потенциалы	43
§ 7. Расчет изменения термодинамических потенциалов в химических реакциях	48
Глава III. Фазовые равновесия. Растворы	51
§ 1. Фазовые переходы. Правило фаз	51
§ 2. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды	53
§ 3. Растворы. Общая характеристика	56
§ 4. Растворы газов в жидкостях	57
§ 5. Взаимная растворимость жидкостей	60
§ 6*. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями	62
§ 7*. Равновесие в трехкомпонентной жидкой системе	63
§ 8. Растворы твердых веществ в жидкостях	64
§ 9. Диффузия и осмос в растворах	66
§ 10. Практическое значение осмоса	69
§ 11. Давление насыщенного пара над растворами	71
§ 12. Температура кристаллизации и кипения разбавленных растворов	74

§ 13*. Давление пара над растворами неограниченно смешивающихся жидкостей	77
§ 14*. Температура кипения растворов двух жидкостей	78
§ 15*. Азеотропные смеси	80

Глава IV. Химическая кинетика 82

§ 1. Скорость и константа скорости химической реакции	82
§ 2. Зависимость скорости реакции от температуры	85
§ 3*. Кинетическая классификация химических реакций	86
§ 4*. Расчет константы скорости реакции	88
§ 5. Энергия активации	89
§ 6*. Сложные реакции	93
§ 7. Фотохимические реакции	95
§ 8. Цепные реакции	98
§ 9. Радиационно-химические реакции	101
§ 10. Общие сведения о катализе	102
§ 11. Гомогенный катализ	106
§ 12. Гетерогенный катализ	107
§ 13*. Мультиплетная теория гетерогенного катализа	109
§ 14. Ферментативный катализ	111

Глава V. Электрохимия 114

§ 1. Предмет электрохимии	114
§ 2. Свойства растворов электролитов	115
§ 3*. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель	119
§ 4*. Буферные растворы	120
§ 5. Электропроводность растворов электролитов	121
§ 6. Кондуктометрия	127
§ 7. Электродные процессы. Возникновение потенциала на границе металл — раствор	129
§ 8. Электродный потенциал	131
§ 9. Химические гальванические элементы	133
§ 10. Концентрационные гальванические элементы	136
§ 11. Окислительно-восстановительные электроды	137
§ 12. Измерение электродвижущей силы и электродного потенциала	139
§ 13. Потенциометрическое определение pH	143
§ 14*. Технические химические источники тока	146
§ 15*. Коррозия металлов	147

РАЗДЕЛ ВТОРОЙ. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ 151

Глава VI. Дисперсные системы 151

§ 1. Основные признаки дисперсных систем	151
§ 2. Классификация дисперсных систем	153

Глава VII. Поверхностные явления 156

§ 1. Адсорбция, ее виды	156
§ 2. Адсорбция на границе раствор — газ	157

§ 3. Адсорбция на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей	162
§ 4. Адсорбция на границе твердое тело — газ	163
§ 5. Теория мономолекулярной адсорбции	165
§ 6. Капиллярная конденсация	166
§ 7. Адсорбция на границе твердое тело — раствор. Молекулярная адсорбция из растворов	167
§ 8. Адсорбция электролитов	171
§ 9. Ионобменная адсорбция	173
§ 10. Адсорбция из многокомпонентных растворов. Хроматография	175
§ 11. Смачивание	177

Глава VIII. Получение коллоидных систем. Оптические и молекулярно-кинетические свойства 181

§ 1. Методы получения коллоидных систем	181
§ 2. Очистка и концентрирование коллоидных систем	185
§ 3. Оптические свойства коллоидных систем	186
§ 4. Оптические методы исследования коллоидных систем	188
§ 5. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем	189
§ 6. Диффузионно-седиментационное равновесие	192

Глава IX. Электрические свойства, стабилизация и коагуляция золей 195

§ 1. Электрокинетические явления	195
§ 2. Строение двойного электрического слоя	197
§ 3. Строение мицеллы гидрозоля	200
§ 4. Агрегативная устойчивость золей	202
§ 5. Коагуляция	204

Глава X. Структурно-механические свойства дисперсных систем 207

§ 1. Структурирование в дисперсных системах. Гелеобразование	207
§ 2. Вязкость дисперсных систем	211

Глава XI. Коллоидные поверхностно-активные вещества 214

§ 1. Свойства растворов поверхностно-активных веществ	214
§ 2. Строение мицелл коллоидных ПАВ	217
§ 3. Практическое значение коллоидных ПАВ	219

Глава XII. Микрогетерогенные и грубодисперсные системы 221

§ 1. Общая характеристика	221
§ 2. Суспензии	222
§ 3. Эмульсии	224
§ 4. Пены	228
§ 5. Аэрозоли	230
§ 6. Порошки	236
§ 7*. Дисперсные системы с твердой дисперсионной средой	237

Глава XIII. Высокомолекулярные соединения и их растворы	240
§ 1. Строение высокомолекулярных соединений . . .	240
§ 2. Природные и синтетические высокомолекулярные соединения	241
§ 3. Конформации макромолекул высокомолекулярных соединений	243
§ 4*. Фазовые и физические состояния полимеров . . .	245
§ 5. Набухание полимеров	248
§ 6. Общая характеристика растворов полимеров . . .	253
§ 7. Осмотическое давление и вязкость растворов полимеров	255
§ 8. Высаливание и коацервация	258
§ 9. Высокомолекулярные электролиты	260
§ 10. Белки и свойства их растворов	260
§ 11. Применение высокомолекулярных веществ для защиты золь и при флокуляции	264
§ 12. Студни	266
<i>Рекомендательный список литературы</i>	<i>271</i>
Приложения	272
Предметный указатель	276

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

В связи с большим многообразием технологических процессов пищевых производств и их непрерывным развитием в учебник включены параграфы, материал которых представляет интерес для специалистов только какой-либо определенной отрасли пищевой промышленности (эти параграфы отмечены звездочкой).

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

Во втором издании учтены замечания и пожелания преподавателей физической и коллоидной химии техникумов пищевой промышленности, сделанные на читательской конференции в марте 1986 г. Введен дополнительный параграф «Молекулярно-кинетическая теория газов», изменена последовательность изложения материала главы «Поверхностные явления». С более современных позиций изложены классификация дисперсных систем, свойства растворов коллоидных поверхностно-активных веществ, растворов и студней высокомолекулярных соединений. Внесены некоторые изменения и уточнения и в другие главы учебника. Приведен ряд новых примеров из технологий пищевых производств и решений типовых задач.

ВВЕДЕНИЕ

Все известные химические реакции независимо от природы реагирующих веществ сопровождаются различными физическими явлениями — выделением или поглощением теплоты, света, изменением объема, возникновением электрического тока и др. В свою очередь на химические реакции влияют и физические факторы — температура, давление, свет, радиация и т. п. Так, например, химические реакции в гальванических элементах являются причиной появления электрического тока, горение сопровождается выделением теплоты и света. Пример действия электрического тока — это различные химические реакции при электролизе. Свет вызывает многие химические реакции, в том числе и сложные превращения в результате которых из воды и диоксида углерода синтезируются углеводы. Все это указывает на тесную взаимосвязь физических и химических явлений. Установление этой связи в химических реакциях — основная задача физической химии.

Современная физическая химия изучает разнообразные явления и процессы и в свою очередь разделяется на отдельные, практически самостоятельные области науки — электрохимию, фотохимию, химическую кинетику и т. д. Физическая химия это не только теоретическая дисциплина. Знание законов физической химии позволяет понять сущность химических процессов и сознательно выбирать наиболее благоприятные условия для их практического осуществления.

В основе многих технологических процессов получения металлов и их сплавов, пластмасс, химических волокон, удобрений, лекарственных препаратов, неорганических веществ, пищевых продуктов лежат законы физической химии. Такие распространенные в различных отраслях пищевой промышленности процессы как выпаривание, сепарация, дистилляция, сушка, экстрагирование, кристаллизация и растворение могут быть поняты и осуществлены на основе законов физической химии. Все биохимические процессы, лежащие в основе многих пищевых производств, также подчиняются законам физической химии. На методах физической химии основан и техно-

логический контроль пищевых производств; определение кислотности, влажности, содержания сахаров, жиров, белков, витаминов и т. п.

Одним из разделов физической химии, который превратился в самостоятельную науку, является коллоидная химия. Коллоидная химия изучает физико-химические свойства систем, в которых одно вещество в виде отдельных частиц (10^{-7} — 10^{-3} см) распределено в другом веществе. Частицы в таких системах имеют большую суммарную поверхность, что и определяет особые свойства коллоидных систем. В одном из разделов коллоидной химии рассматривается физико-химия высокомолекулярных соединений (полимеров) и их растворов. Природные полимеры — белки, целлюлоза, крахмал, и синтетические — полиэтилен, поливинилхлорид и другие имеют молекулы, которые по размерам приближаются к коллоидным частицам.

Коллоидные системы очень широко распространены в природе и технике. Почвы, торф, глины, бактерии, споры и другие частицы биологического происхождения, различные пористые тела, волокнистые материалы, порошки, пыли и туманы — все это объекты коллоидной химии. Такие процессы как дробление, фильтрация, адсорбция — лежат в основе многих производств пищевых продуктов. Используемое в отраслях пищевой промышленности сырье и получаемые продукты питания в большинстве представляют собой или коллоидные системы, или высокомолекулярные вещества.

Законы физической и коллоидной химии лежат в основе мероприятий по охране окружающей среды. Как правило сточные воды многих производств содержат большое количество взвешенных частиц, т. е. представляют собой коллоидную систему. Дым заводских труб, выбрасываемый в атмосферу, — также коллоидная система. Методы разрушения этих коллоидных систем, удаление из воды и воздуха частиц веществ, вредных для окружающей среды, основаны на законах физической и коллоидной химии.

Возникновение физической химии относится к середине XVIII века и связано с именем великого русского ученого М. В. Ломоносова. Он впервые дал определение физической химии как науки — «физическая химия есть наука, объясняющая на

основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях». В 1752—54 гг. Ломоносов читал лекции, содержание которых приведено в его работе «Введение в истинную физическую химию». Ломоносову принадлежит ряд открытий, которые легли в основу современной физической химии. Во всех своих работах по химии Ломоносов применял количественные методы исследования и указывал на необходимость знания физики и математики при изучении химии. «Химик без знания физики подобен человеку, который всего искать должен ощупом. И сии две науки так соединены между собою, что одна без другой в совершенстве быть не могут».

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

Первый учебник по физической химии был издан в России в 1876 г. профессором Московского университета Н. Н. Любавиным. В 1887 г. немецкий физикохимик В. Оствальд начал читать курс физической химии в Лейпцигском университете. В этом же году начал издаваться журнал по физической химии и эта наука получила официальное признание.

Годом возникновения коллоидной химии как науки считают 1861 г., когда английским ученым Т. Грэмом были сформулированы основные представления о коллоидных системах и введен термин «коллоид». В России основоположником коллоидной химии был русский ботаник и химик Киевского университета И. Г. Борщов (1833—1878). В 1905 г. Д. И. Менделеев писал, что вопросы коллоидной химии «должно считать передовыми и могущими иметь большое значение во всей физике и химии».

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

Знание физической и коллоидной химии — научного обоснования технологических процессов пищевой промышленности — поможет будущим специалистам более успешно решать задачи, поставленные XXVII съездом КПСС в Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1986—1990 годы и на период до 2000 года по обеспечению страны продуктами питания, осуществлению технического перевооружения предприятий отраслей пищевой промышленности, рациональному использованию сырья, расширению производства продуктов повышенной биологической ценности, внедрению малоотходных и безотходных производств.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА I

АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ, ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЙ

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

Свойства веществ в этих трех агрегатных состояниях определяются силами межмолекулярного притяжения и расстоянием между молекулами. В газе молекулы находятся на очень большом расстоянии друг от друга, силы притяжения между ними ничтожно малы. Поэтому газы имеют небольшую плотность, легко сжимаются, хорошо смешиваются друг с другом и занимают любой предоставленный им объем. В жидкостях расстояние между молекулами невелико и соответственно больше силы притяжения. Молекулы жидкости совершают поступательное или колебательное движение, что определяет ее текучесть, вместе с тем объем жидкости сохраняется по-

стоянным, хотя она и легко принимает любую форму. При сжатии жидкости между молекулами возникают значительные силы отталкивания и поэтому жидкости практически несжимаемы. Твердые тела обычно построены из молекул, атомов или ионов, фиксированных в определенном положении, что обуславливает постоянство формы и объема твердых тел.

Возможно существование веществ еще в одном агрегатном состоянии — плазменном. Плазма представляет собой смесь положительно заряженных ионов, атомных ядер и электронов. Она возникает при действии на газ какого-либо ионизирующего фактора: температуры в несколько десятков тысяч градусов Цельсия, электрического разряда, мощного электромагнитного излучения. Плазмой является шаровая молния, из плазмы состоят звезды, солнце и верхние слои атмосферы — ионосфера.

§ 2. ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

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

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

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

* Клапейрон Бенуа Поль Эмиль (1799—1864), французский физик. В 1820—1830 гг. работал в Петербурге в Институте инженеров путей сообщения.

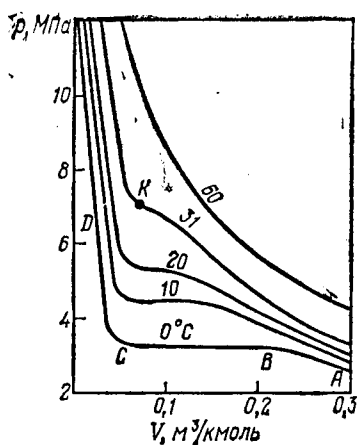


Рис. 1. Изотерма диоксида углерода
Критическая температура CO_2
 $31,2^\circ\text{C}$

Экспериментальные исследования реальных газов показали, что они не подчиняются уравнению состояния идеального газа при высоких давлениях и низких температурах. В этих условиях, во-первых, начинают проявляться силы взаимодействия между молекулами и, во-вторых,

уже нельзя пренебрегать собственным объемом молекул по сравнению с объемом газа. С увеличением давления и понижением температуры расстояния между молекулами уменьшаются, а силы взаимодействия увеличиваются так, что вещество из газообразного состояния может перейти в жидкое. Для каждого газа существует предельная *критическая температура*, выше которой газ не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении. Давление, необходимое для сжижения газа при критической температуре, называется *критическим давлением*, а объем одного моля газа при этих условиях — *критическим объемом*.

На рис. 1 приведена графическая зависимость между объемом и давлением диоксида углерода при постоянных температурах. Такие кривые называются *изотермами*. У изотерм при низких температурах (0 , 10 , 20°C) можно выделить три участка: AB , BC и CD . Участок AB , показывающий, что с уменьшением объема давление увеличивается, соответствует газообразному состоянию вещества. Участок BC отвечает переходу газа в жидкость, т. е. равновесию между жидкостью и газом в состоянии насыщенного пара. Участок CD характеризует жидкое состояние, так как даже при очень высоких давлениях объем жидкости практически не меняется. С повышением температуры участок BC уменьшается и превращается

в точку перегиба K , называемой *критической точкой*. Эта точка и определяет критические параметры газа. При критических параметрах исчезает различие между жидкостью и газом, они имеют одинаковые физические свойства. При температуре выше критической газ не может быть превращен в жидкость никаким увеличением давления. Для сжижения газа его необходимо охладить до температуры ниже критической.

Сжиженные газы находят большое промышленное применение. Жидкий диоксид углерода CO_2 широко используют для газирования фруктовых и минеральных вод, приготовления шипучих вин. Жидкий диоксид серы SO_2 служит как дезинфицирующее средство для уничтожения плесневых грибов в подвалах, погребах, винных бочках, бродильных чанах. Жидкий азот широко применяют в медицине и биологии для получения низких температур при консервировании замораживанием крови и биологических тканей.

Следует отметить, что так как плотность сжиженных газов достаточно велика, газы удобно транспортировать в баллонах именно в жидком виде.

Для математического описания поведения реальных газов предложено много уравнений. Наиболее простым уравнением состояния реального газа, учитывающим отклонение его свойств от свойств идеального газа, является *уравнение Ван-дер-Ваальса**:

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT, \quad (1.2)$$

где v — объем одного моля газа; a и b — постоянные; постоянная b характеризует собственный объем молекул газа; величина a/v^2 — поправка на взаимное притяжение между молекулами.

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

$$(p + n^2 a/V^2)(V - nb) = nRT. \quad (1.3)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса приближенное, оно удовлетворительно описывает поведение реальных газов только при умеренно высоком давлении. Например, расчет по уравнению Ван-дер-Ваальса дает

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

вполне приемлемые результаты для водорода и диоксида углерода при давлении 5—10 МПа. При расчетах параметров газов, находящихся при низких давлениях, члены a/v^2 и b можно не учитывать, тогда уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение состояния идеального газа (I.1).

§ 3*. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

В основе молекулярно-кинетической теории газов лежат следующие допущения:

1) газ состоит из большого числа молекул, размеры которых ничтожны по сравнению со средним расстоянием между ними; 2) между молекулами нет взаимодействия, т. е. на молекулы не действуют никакие силы за исключением тех случаев, когда они сталкиваются между собой или со стенками емкости; 3) молекулы движутся хаотично; 4) столкновения молекул между собой или со стенкой емкости упругие.

Такая упрощенная модель идеального газа позволила получить уравнение состояния, которое достаточно удовлетворительно описывает и поведение реальных газов:

$$p = \frac{1}{3} n m \bar{u}^2, \quad (\text{I.4})$$

где p — давление газа; m — масса молекулы; n — число молекул в единице объема; $\bar{u}$ — средняя квадратичная скорость молекул. Средняя квадратичная скорость приблизительно на 9% больше средней скорости и вычисляется по формуле

$$\bar{u} = \sqrt{(u_1^2 + u_2^2 + \dots + u_n^2)/n}.$$

Если в уравнении (I.4) число молекул в единице объема n заменить на N_A/v (где N_A — число Авогадро, v — объем одного моля газа), то получим:

$$p = \frac{1}{3} N_A m \bar{u}^2 / v \quad \text{или} \quad p v = \frac{1}{3} N_A m \bar{u}^2. \quad (\text{I.5})$$

Из уравнений кинетической теории следуют важные выводы. В уравнение (I.5) вместо произведения $p v$ можно подставить равное ему RT , получим

$$RT = \frac{1}{3} N_A m \bar{u}^2. \quad (\text{I.6})$$

Из этого уравнения, умножив и разделив правую часть на два, найдем среднюю кинетическую энергию поступательного движения одного моля газа $E_{\text{кин}}$:

$$RT = \frac{2}{3} N_A m \bar{u}^2 / 2,$$

где $m \bar{u}^2 / 2$ — средняя кинетическая энергия одной молекулы. Отсюда

$$E_{\text{кин}} = N_A m \bar{u}^2 / 2 \quad \text{или} \quad E_{\text{кин}} = \frac{3}{2} RT. \quad (\text{I.7})$$

Согласно уравнению (I.7) абсолютная температура идеального газа является мерой кинетической энергии его молекул,

При одинаковой температуре кинетические энергии молекул разных газов равны и тогда из уравнения (1.4) следует, что

$$p_1/p_2 = n_1/n_2.$$

Давление газа пропорционально числу молекул газа в единице объема.

Задачи

1. Вычислите значение универсальной газовой постоянной по следующим данным: при температуре 15°C и давлении $1 \cdot 10^5$ Па оксид азота (I) N_2O массой $1,323 \cdot 10^{-3}$ кг занимает объем $0,720 \cdot 10^{-3}$ м³; молярная масса оксида азота $M=44$ кг/кмоль.

Решение. Универсальную газовую постоянную рассчитываем из уравнения Клапейрона — Менделеева:

$$pV = nRT \quad \text{или} \quad pV = mRT/M,$$

откуда

$$R = pVM/(mT), \quad T = 273 + 15 = 288 \text{ К},$$

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

2. Рассчитайте, сколько диоксида углерода вмещается в баллоне емкостью $0,1$ м³ при 20°C под давлением $5 \cdot 10^5$ Па. Молярная масса диоксида углерода $M=44$ кг/кмоль.

Решение. Массу газа определяем из уравнения Клапейрона — Менделеева:

$$pV = mRT/M \quad \text{или} \quad m = pVM/RT,$$

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

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

3. Вычислите среднюю квадратичную скорость молекул кислорода при температуре 600°C . Молярная масса кислорода $M=32$ кг/кмоль.

Решение. Среднюю квадратичную скорость молекул определяем, исходя из уравнения (1.6):

$$\bar{u} = \sqrt{3RT/N_A m}; \quad N_A m = M.$$

Отсюда

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

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К}); \quad T = 600 + 273 = 873 \text{ К};$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 873}{32}} = 825 \text{ м/с}.$$

§ 4. ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

В отличие от газов жидкости имеют более сложное внутреннее строение. Между молекулами жидкости действуют достаточно большие силы взаимного при-

тяжения, что определяет своеобразный характер молекулярного движения. Тепловое движение молекулы жидкости включает колебательное и поступательное движения. Каждая молекула в течение какого-то времени колеблется около определенной точки равновесия, затем перемещается и снова занимает новое равновесное положение. Силы межмолекулярного притяжения не дают молекулам при их движении далеко отходить друг от друга. Суммарный эффект взаимного притяжения молекул можно представить как внутреннее давление жидкостей, которое достигает очень больших значений. Этим и объясняется, что практически жидкости несжимаемы и при высоких давлениях сохраняют постоянство объема. Так, для уменьшения объема воды на 1% требуется давление в 196,1 МПа.

Многие жидкости состоят из полярных молекул. В этих молекулах электрические заряды неравномерно распределены между атомами, поэтому в одной части молекулы преобладают отрицательные заряды, а в другой — положительные. Между полярными молекулами может возникнуть притяжение в результате электростатического взаимодействия частей молекул, имеющих различные по знаку заряды. При этом образуются агрегаты, состоящие из двух и большего числа молекул. Образование таких молекулярных агрегатов называется *ассоциацией*, а жидкости, в которых существуют молекулярные агрегаты, называются *ассоциированными жидкостями*. К ним относятся вода, ацетон, спирты. С повышением температуры усиливается тепловое движение молекул и агрегаты могут распадаться. Ассоциированные жидкости обладают более высокой диэлектрической проницаемостью, меньшей летучестью и большей теплотой испарения.

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

§ 5. ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностный слой жидкости, соприкасающийся с другой средой, например, с ее собственным паром, находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Эти особые условия возникают потому, что молекулы поверхностного слоя в отличие от молекул внутренних слоев подвергаются неодинаковому притяжению молекулами жидкости и газа (пара). Каждая молекула внутри жидкости со всех сторон притягивается с одинаковыми силами соседними молекулами, расположенными на расстоянии радиуса сферы действия межмолекулярных сил (рис. 2). В результате силы притяжения компенсируются, поэтому равнодействующая этих сил равна нулю. У молекул поверхностного слоя одна часть сферы действия межмолекулярных сил находится в жидкости, другая — в газовой фазе. Так как плотность газа меньше плотности жидкости, то силы притяжения молекул газа очень малы и ими можно пренебречь, и равнодействующая всех сил притяжения будет направлена внутрь жидкости перпендикулярно ее поверхности.

Таким образом, поверхностные молекулы жидкости всегда находятся под действием силы, стремящейся втянуть их внутрь и тем самым сократить поверхность жидкости. Этим объясняется и шарообразная форма капли жидкости (шар имеет минимальную поверхность) и идеально гладкая поверхность жидкости в широком сосуде.

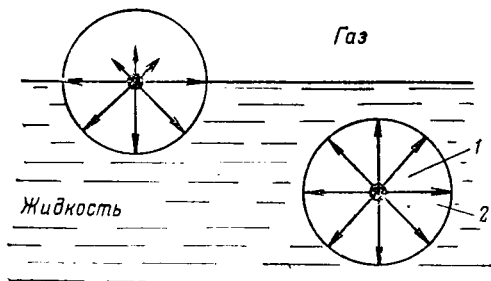


Рис. 2. Схема действия межмолекулярных сил внутри жидкости и на ее поверхности:

1 — молекулы; 2 — сфера действия сил

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

$$\sigma = G/s, \quad (1.8)$$

где σ — поверхностное натяжение; G — поверхностная энергия; s — площадь поверхности.

В единицах СИ поверхностное натяжение измеряется в Дж/м² или Н/м, так как Дж = Н·м. Единица Н/м соответствует представлению о поверхностном натяжении как о силе, отнесенной к единице длины контура поверхности, направленной вдоль поверхности и стремящейся ее уменьшить. Так как поверхностное натяжение определяется работой создания единицы площади поверхности, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей, то чем прочнее межмолекулярные связи в жидкости, тем больше ее поверхностное натяжение. Так, межмолекулярные связи бензола слабее, чем воды; при 25°C поверхностное натяжение бензола и воды равно соответственно $28,2 \cdot 10^{-3}$ и $71,95 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

С повышением температуры ослабляются силы взаимного притяжения между молекулами, уменьшается и поверхностное натяжение. Основываясь на этом, Д. И. Менделеев (1860 г.) пришел к выводу, что при некоторой температуре поверхностное натяжение должно быть равным нулю, т. е. выше этой температуры жидкое состояние невозможно. Такая температура Д. И. Менделеевым была названа температурой абсолютного кипения (теперь она называется критической температурой).

Определение поверхностного натяжения. Существуют различные экспериментальные методы определения поверхностного натяжения жидкостей. Его определяют по массе капли, отрывающейся от конца

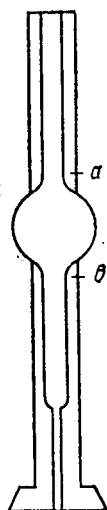
Рис. 3. Сталагмометр

вертикально поставленного капилляра (сталагмометра); по высоте поднятия жидкости в капилляре; по наибольшему давлению, необходимому для продавливания в жидкость пузырька газа.

Сталагмометр представляет собой пипетку с капилляром и отшлифованной площадкой на конце (рис. 3). Его заполняют исследуемой жидкостью и при вытекании из капилляра жидкости, заключенной в объеме между метками a и b , считают капли. Масса одной капли m равна

$$m = V\rho/n$$

где V — объем вытекшей жидкости; ρ — плотность жидкости; n — число капель.



Поверхностное натяжение жидкости σ вычисляют по формуле

$$\sigma = mg/(2\pi r) \quad \text{или} \quad \sigma = V\rho g/(2\pi rn),$$

где r — радиус капилляра; g — ускорение свободного падения.

На практике, работая с одним сталагмометром, подсчитывают число капель n_1 жидкости, поверхностное натяжение σ_1 которой следует определить, и число капель n_2 стандартной жидкости с известным поверхностным натяжением σ_2 . Тогда

$$\sigma_1/\sigma_2 = \rho_1 n_2/\rho_2 n_1 \quad \text{или} \quad \sigma_1 = \sigma_2 \rho_1 n_2/\rho_2 n_1.$$

Поверхностное натяжение определяют также по высоте поднятия жидкости в капилляре, стенки которого она хорошо смачивает (метод капиллярного поднятия). В этом случае поверхностное натяжение вычисляют по уравнению

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

где h — высота подъема жидкости.

Поверхностное натяжение методом наибольшего давления пузырьков измеряют с помощью прибора Ребиндера (рис. 4). Основной частью этого прибора является толстостенный капилляр 3, конец которого касается поверхности исследуемой жидкости, нахо-

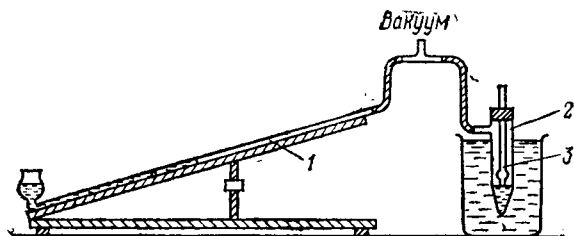


Рис. 4. Прибор П. А. Ребиндера для измерения поверхностного натяжения:

1 — манометр; 2 — пробирка с патрубком для исследуемой жидкости; 3 — капилляр

дящейся в пробирке 2. В пробирке постепенно увеличивают разрежение и манометрическая жидкость начинает подниматься по трубке наклонного манометра 1. При определенном разрежении через жидкость в пробирке из капилляра проскакивает пузырек воздуха. Разность между атмосферным давлением и давлением внутри пробирки измеряют по высоте подъема жидкости в манометре, которая пропорциональна поверхностному натяжению. Скорость проскакивания пузырьков необходимо регулировать так, чтобы время образования каждого пузырька составляло 10—20 с.

Для двух жидкостей с поверхностным натяжением σ_1 и σ_2 выполняется соотношение

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

где h_1 и h_2 — высота подъема жидкостей в трубке манометра. Откуда $\sigma_1 = \sigma_2 h_1/h_2$.

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

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

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

§ 6. ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Жидкости обладают свойством, известным под названием *вязкость*, проявляющимся в сопротивлении перемещению одного ее слоя относительно другого. Течение можно рассматривать как перемещение тонких слоев жидкости, движущихся параллельно друг другу (рис. 5). Слой жидкости, непосредственно прилегающий к твердой поверхности (например, к стенке капилляра), можно считать неподвижным. Чем дальше слои жидкости отстоят от твердой поверхности, тем скорость их движения больше. Благодаря разным скоростям между слоями возникает сила внутреннего трения F , которая определяется по уравнению Ньютона:

$$F = \eta \frac{du}{dx} s, \quad (1.9)$$

где du/dx — градиент скорости в направлении, перпендикулярном направлению движения жидкости; η — коэффициент внутреннего трения; s — площадь поверхности трущихся слоев.

Коэффициент внутреннего трения η называется коэффициентом вязкости, или *динамической вязкостью*. Если принять $s = 1 \text{ м}^2$, $du/dx = 1 \text{ м/с}$ на 1 м и $F = 1 \text{ Н}$, то из уравнения (1.9)

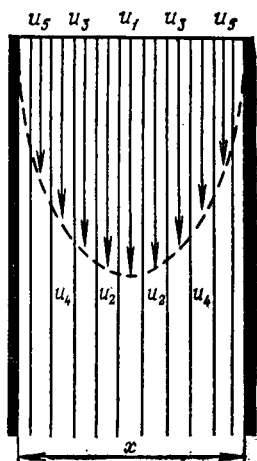


Рис. 5. Схема распределения скоростей движения параллельных слоев жидкости

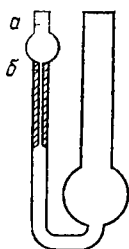


Рис. 6. Капиллярный вискозиметр

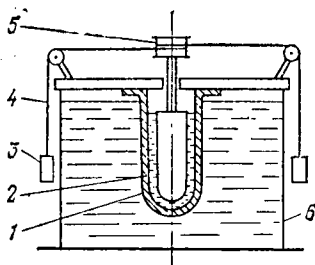


Рис. 7. Ротационный вискозиметр:

1, 2 — цилиндры; 3 — груз; 4 — нить; 5 — шкив; 6 — термостат

получим единицу динамической вязкости, равную $(\text{Н/м}^2) \cdot \text{с} = \text{Па} \cdot \text{с}$.

Вязкость жидкостей зависит от их природы и температуры и может изменяться в широком интервале. Так, при 20°C вязкость воды равна $1,005 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, у сероуглерода почти в три раза меньше, а у глицерина в 1500 раз больше. С повышением температуры вязкость жидкости уменьшается. Это объясняется тем, что увеличиваются средние расстояния между молекулами, ослабляется взаимное притяжение между ними и, следовательно, уменьшается сила трения между движущимися слоями. Например, при нагревании воды от 20 до 90°C вязкость ее уменьшается в 3,2 раза.

Вязкость — важная физико-химическая характеристика жидкостей. Ее необходимо учитывать при различных технических расчетах, например, при определении расхода энергии на перемешивание жидкости, на перемещение ее по трубопроводам. Во многих пищевых производствах по вязкости судят о готовности или качестве продуктов или полупродуктов. Например, тертое какао, являющееся одним из основных полупродуктов при изготовлении шоколадных изделий и получаемое путем дробления и размола какао-бобов, должно иметь жидкую консистенцию и его вязкость не должна быть более $6 \text{ Па} \cdot \text{с}$. Чем ниже вязкость какао тертого, тем легче идут процессы обработки и формирования шоколада.

Определение вязкости жидкости. Приборы для измерения вязкости называются *вискозиметрами*.

Широко распространены капиллярные вискозиметры, в которых вязкость определяется по времени вытекания некоторого объема жидкости через капилляр. Один из капиллярных вискозиметров показан на рис. 6. При работе с вискозиметром этого типа измеряют время вытекания жидкости, заключенной в объеме между метками *a* и *б*.

Для расчета вязкости применяют формулу Пуазейля*:

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8Vl} p \tau, \quad (1.10)$$

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

На практике обычно определяют относительную вязкость, т. е. отношение вязкости исследуемой жидкости η_1 к вязкости какой-либо другой жидкости η_2 с известной вязкостью. Тогда, для одного и того же вискозиметра из уравнения Пуазейля можно получить отношение:

$$\eta_1/\eta_2 = \rho_1 \tau_1/(\rho_2 \tau_2),$$

Если обе жидкости протекают через капилляр под давлением собственного веса, то отношение ρ_1/ρ_2 можно заменить отношением их плотностей ρ_1/ρ_2

$$\eta_1/\eta_2 = \rho_1 \tau_1/(\rho_2 \tau_2),$$

откуда $\eta_1 = \eta_2 \rho_1 \tau_1/(\rho_2 \tau_2)$.

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

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

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

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

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

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

В ротационном вискозиметре М. П. Воляровича* (рис. 7) исследуемая жидкость помещается в кольцевой промежуток между наружным 1 и внутренним 2 цилиндрами. При падении грузов 3, подвешенных на нити 4, вращается шкив 5 и находящийся на одной оси с ним внутренний цилиндр. Определяют частоту вращения внутреннего цилиндра, которая обратно пропорциональна вязкости жидкости. Чем больше вязкость жидкости, тем медленнее вращается цилиндр.

Вязкость жидкости рассчитывают по формуле

$$\eta = k(m - m_0)/n,$$

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

Цилиндры вискозиметра во время измерений помещают в термостат.

§ 7*. ВОДА

Вода — самое распространенное и необходимое для жизни химическое соединение. Только океаны содержат $1,4 \cdot 10^9$ км³ воды, что соответствует массе $1,4 \cdot 10^{21}$ кг. В теле человека она составляет ~65% его массы, а в некоторых тканях таких, как мозг и легкие, ~80%.

Вода является прекрасным растворителем, особенно для различных электролитов. Следует отметить, что такие органические жидкости как бензин, бензол, спирты, эфиры, хорошо растворяющие жиры, масла и другие органические вещества, практически не растворяют электролиты. Благодаря высокой растворяющей способности вода участвует во всех биологических процессах, связанных с усвоением и переносом питательных веществ и продуктов обмена. Многие химические реакции идут при участии воды как реагента или как среды, в которой протекает взаимодействие веществ.

По физическим свойствам вода резко отличается от других подобных соединений. Так, по сравнению с гидридами неметаллов VI группы периодической системы элементов (H_2Se , H_2S) вода имеет аномально высокие температуры плавления и кипения (0 и 100 °C). Температуры плавления гидридов серы и селена —85,5 и —65,7 °C, а кипения —60,3 и —41,5 °C соответственно.

Аномалия наблюдается и при сравнении плотностей жидкой воды и льда. У большинства веществ при переходе из жидкого

* Волярович Михаил Павлович (1900), советский физикохимик и геофизик, Лауреат Государственной премии (1973),

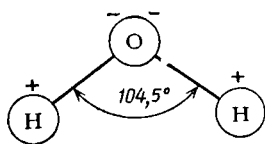


Рис. 8. Строение молекулы воды

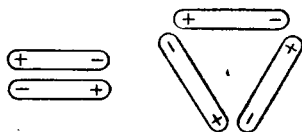


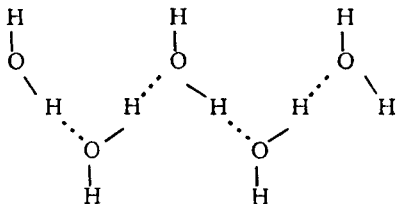
Рис. 9. Схема взаимодействия полярных молекул

состояния в твердое плотность возрастает и объем уменьшается. Вода же в жидком состоянии имеет бóльшую плотность, чем лед, а при замерзании воды объем ее увеличивается. Так, при 0°C плотность воды равна 1 г/см^3 , а плотность льда $0,92 \text{ г/см}^3$, т. е. он легче воды. Обычно с повышением температуры плотность жидкостей уменьшается; при нагревании воды от 0 до 4°C плотность ее возрастает.

Особенности физических свойств воды обусловлены строением ее молекул и характером межмолекулярных связей. Молекула воды состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода, расположенных под углом относительно друг друга (рис. 8). Расстояние между центрами атомов кислорода и водорода $\sim 0,1 \text{ нм}$, валентный угол равен $104,5^{\circ}\text{C}$.

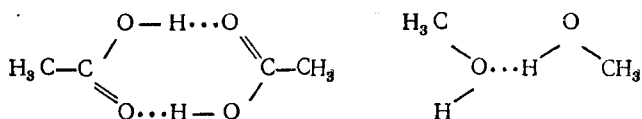
Кислород является очень сильным электроотрицательным элементом и поэтому электроны, принадлежащие атомам водорода, смещены в молекуле воды к атому кислорода. В результате атомы водорода приобретают положительный заряд, а атом кислорода — отрицательный. Такие молекулы, у которых в одной части сконцентрирован отрицательный заряд, а в другой — положительный, называются полярными. Полярность молекул воды является причиной образования гидратной оболочки ионов при растворении в воде электролитов, и ассоциации ее молекул, т. е. объединения их в димеры и более сложные ассоциаты (рис. 9). Однако полярность молекул воды не является основной причиной их ассоциации.

Смещение в молекуле воды электронов атома водорода к атому электроотрицательного элемента — кислорода — приводит к тому, что между протоном атома водорода молекулы воды и атомом кислорода соседней молекулы возникает довольно прочная водородная связь:



Водородная связь может образовываться между молекулами и других веществ, в которых атом водорода соединен с атомом электроотрицательного элемента (фтора, кислорода, азота). Так,

она характерна для фтороводородной и циановодородной кислот, некоторых органических кислот и спиртов, например, для уксусной кислоты и метанола



Эта связь менее прочная, чем другие химические связи, но значительно прочнее обычных межмолекулярных связей.

При замерзании воды ее молекулы определенным образом располагаются в пространстве благодаря водородным связям, образуя кристаллическую структуру льда. Эта структура ажурная, в ней имеются пустоты, размер которых превышает размеры молекулы воды. При плавлении льда такая рыхлая структура частично разрушается, отрываются отдельные молекулы, которые входят в пустоты. В результате число молекул в единице объема возрастает, а, следовательно, увеличивается плотность. Поэтому объем воды, образующийся при плавлении, меньше по сравнению с объемом льда.

При дальнейшем нагревании воды водородные связи разрываются в еще большей степени, однако, освобождаемые молекулы еще входят в сохранившиеся остатки кристаллической структуры льда, поэтому плотность воды увеличивается. Только при температуре выше $+4^\circ\text{C}$ начинает преобладать тепловое движение молекул, объем ее начинает возрастать, а плотность уменьшаться. Аномально высокие температуры замерзания и кипения воды также обусловлены водородными связями между ее молекулами.

Лед сохраняет ажурную кристаллическую структуру и при очень высоких давлениях, до 208 МПа. Температура плавления такого льда -22°C . При более высоких давлениях его кристаллическая структура изменяется, и он переходит в модификации с большей плотностью. При давлении в 3 ГПа получается плотный, очень твердый лед с температурой плавления 190°C . Образование такого льда может служить причиной катастроф. Например, если в смазку подшипников мощных турбин электростанций, в которых развиваются огромные давления, попадает хотя бы немного воды, она замерзает и твердые частицы льда вызывают разрушение вала и подшипника.

§ 8. ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ

Для твердых тел характерна способность сохранять не только объем, как это свойственно жидкостям, но и форму. Сохранение формы является главным внешним отличием твердых тел от жидких и газообразных. Силы притяжения между частицами, составляющими твердое тело, настолько велики, что они не могут двигаться свободно относительно друг друга, а только колеблются около какого-то среднего положения.

Все твердые тела делят на *кристаллические* и *аморфные*. В кристаллических телах атомы, молекулы или ионы расположены в определенном, характерном для каждого вещества порядке, и этот порядок распространяется на весь объем (так называемый дальний порядок). В аморфных телах упорядоченное расположение частиц распространяется, так же как и в жидкостях, только на соседние частицы (ближний порядок). Во всем же объеме аморфного тела порядка в расположении частиц нет. В этом отношении аморфные тела можно рассматривать как жидкости с аномально большой вязкостью.

Для многих веществ аморфная и кристаллическая формы являются различными состояниями одного и того же вещества. Так, диоксид кремния SiO_2 встречается в природе в форме хорошо образованных кристаллов кварца (горный хрусталь). В аморфном виде SiO_2 — плавленый кварц. Известен и аморфный углерод.

Кристаллическая форма — наиболее устойчивая, вещества постепенно переходят из аморфного состояния в кристаллическое. В обычных условиях этот процесс идет очень медленно, повышение температуры может его ускорить.

Порядок в пространственном расположении частиц (атомов, молекул, ионов) у кристаллических тел — *кристаллическая решетка* — определяет основные внешние признаки кристаллического состояния. К таким признакам относятся: 1) определенная и резко выраженная температура плавления (переход в жидкое состояние); 2) определенная геометрическая форма одиночных кристаллов; 3) анизотропия.

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

По виду структурных элементов, из которых построена кристаллическая решетка, и действующих между ними сил различают четыре типа кристаллов: молекулярные, атомные, ионные и металлические (рис. 10).

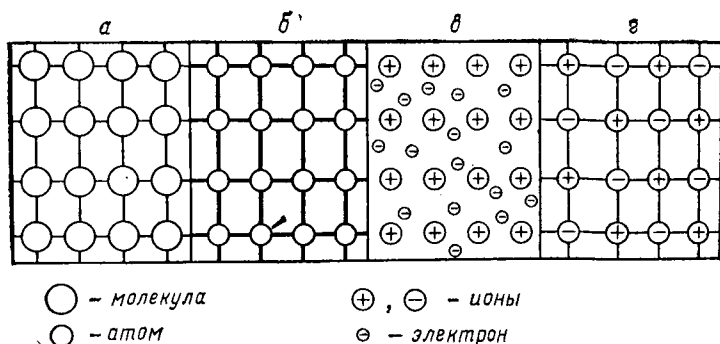


Рис. 10. Типы кристаллических решеток:

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

В *молекулярных* кристаллах структурными элементами кристаллической решетки являются полярные или неполярные молекулы. Так как силы взаимодействия между молекулами относительно слабы, то вещества с такой кристаллической решеткой обладают малой твердостью, низкими температурами плавления и кипения. Типичные вещества с молекулярной кристаллической решеткой — нафталин, сахароза, глюкоза, твердые диоксид углерода и бензол. К молекулярным кристаллам относят и кристалл льда, который образован за счет водородных связей между молекулами воды. Каждый атом кислорода в кристаллической решетке льда окружен четырьмя атомами водорода, с двумя из которых он связан водородными связями, а с двумя — ковалентными.

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

Ионные кристаллические решетки характерны для большинства неорганических соединений. Они образованы правильно чередующимися в пространстве положительно и отрицательно заряженными ионами. Силы взаимодействия между ионами достаточно ве-

лики, поэтому вещества с ионной решеткой обладают большой прочностью, высокой температурой плавления. Растворы их в воде или расплавы хорошо проводят электрический ток.

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

Наряду с указанными типами кристаллических решеток известны смешанные и переходные решетки со связями различных типов. Например, в кристаллогидратах осуществляется одновременно ионная связь между катионом и анионом соли, ковалентная связь между атомами аниона и связь между ионами и полярными молекулами воды.

Большинство природных и используемых в технике искусственных твердых веществ находится в *поликристаллическом* состоянии, т. е. структура их представляет собой совокупность беспорядочно ориентированных мелких кристаллов (зерен), размер которых зависит от условий кристаллизации. В поликристаллическом состоянии анизотропия проявляется только при преимущественной ориентации отдельных зерен. При росте кристаллов вследствие изменения условий кристаллизации и наличия примесей возможны нарушения кристаллической решетки — *дефекты* в кристаллах.

Некоторые вещества могут иметь несколько кристаллических форм. Это явление получило название *полиморфизма*. В природе существуют две кристаллические формы углерода — алмаз и графит, которые различаются строением кристаллической решетки и свойствами (рис. 11). Сера имеет две устойчивые кристаллические формы — ромбическую и моноклинную.

Вещества разного химического состава могут иметь одинаковое строение кристаллической решетки. Это явление называется *изоморфизмом*. Изо-

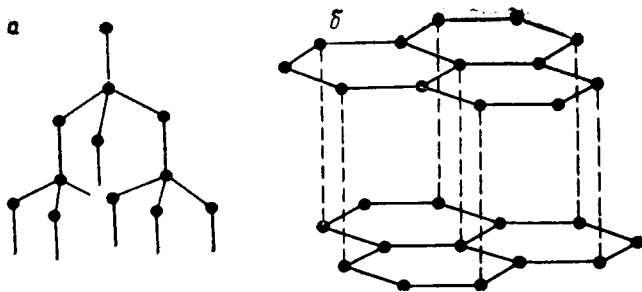


Рис. 11. Строение кристаллической решетки алмаза (а) и графита (б)

морфны кристаллы KH_2PO_4 и NaH_2PO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$.

При быстром понижении температуры жидкости ниже температуры плавления (переохлаждение жидкости) возрастание вязкости препятствует кристаллизации вещества и жидкость переходит в стеклообразное (аморфное) состояние. Стеклообразное состояние наблюдается у соединений, состоящих из сложных молекул, или у веществ со сложным геометрическим строением кристаллической решетки. В стеклообразном состоянии могут находиться неорганические вещества (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3), сахара, органические полимеры. При сверхбыстром охлаждении расплавленных металлов получают металлы в стеклообразном состоянии. Они отличаются очень большой прочностью, пластичностью, стойкостью к коррозии. К стеклообразным веществам относится карамельная масса, которую получают на кондитерских фабриках быстрым охлаждением уваренного до высокой концентрации сахаро-паточного сиропа. Вязкость сиропа быстро увеличивается, сахароза не успевает кристаллизироваться и масса затвердевает, сохраняя стеклообразное состояние.

Вопросы для повторения

1. При каких условиях свойства реального газа приближаются к свойствам идеального газа?
2. Можно ли безгранично сжимать реальный газ?
3. Каков физический смысл постоянных в уравнении состояния реального газа?

4. Можно ли, зная температуру и давление газа, определить число молекул в единице объема?
5. Чем обусловлена малая сжимаемость жидкостей?
6. Чем объяснить, что с повышением температуры уменьшаются поверхностное натяжение и вязкость?
7. На каких принципах основаны методы измерения вязкости?
8. Как влияет на свойства жидкости образование водородной связи между молекулами?
9. По каким признакам можно отличить кристаллическое тело от аморфного?
10. В чем состоит основное различие в строении кристаллических и аморфных тел?
11. Почему при быстром охлаждении жидкости она переходит не в кристаллическое, а в аморфное состояние?
12. Чем отличается полиморфизм от изоморфизма?

ГЛАВА II

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 1. СОДЕРЖАНИЕ И ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика — наука, которая изучает общие законы взаимного превращения энергии из одной формы в другую. В химической термодинамике эти законы применяются к рассмотрению химических и физико-химических процессов. В частности, химическая термодинамика количественно определяет тепловые эффекты различных процессов (химических реакций, растворения, плавления и т. п.); выясняет принципиальную возможность самопроизвольного течения химических реакций и условия, при которых химические реакции могут находиться в состоянии равновесия.

При изложении основных положений термодинамики пользуются определенными понятиями. Всякий материальный объект, состоящий из большого числа частиц (молекул, атомов, ионов), условно отделяемый от окружающей среды, является *термодинамической системой*. Это может быть кристалл минерала, раствор любого вещества в какой-либо емкости, газ в баллоне. При взаимодействии системы с окружающей средой она может получать или отдавать энергию в виде теплоты или работы. Так, горячий кусок металла (термодинамическая система), охлаж-

даясь, отдает энергию окружающему его воздуху. Газ, заключенный в цилиндр, закрытый поршнем, при расширении совершает работу.

Система может обмениваться со средой веществом в результате, например, диффузии вещества из системы в окружающую среду и наоборот. Если же система не обменивается со средой ни энергией, ни веществом, то эта система называется *изолированной*.

Состояние термодинамической системы определяется физическими характеристиками — массой, объемом, давлением, составом, теплоемкостью и другими, которые называются *параметрами состояния*. Для такой простой системы как газ, параметрами состояния будут объем, температура, давление. Если параметры состояния системы со временем не изменяются, то такое состояние считается *равновесным*. В равновесной термодинамической системе параметры состояния связаны между собой определенными математическими уравнениями — уравнениями состояния. Например, уравнением состояния идеального газа является уравнение Клапейрона — Менделеева (I.1), уравнение Ван-дер-Ваальса (I.2) описывает состояния реальных газов.

При изменении параметров системы изменяется также ее состояние, т. е. в системе осуществляется *термодинамический процесс*. Процесс, протекающий при постоянной температуре, называется *изотермическим*, при постоянном давлении — *изобарным*, при постоянном объеме — *изохорным*.

Все тела в природе независимо от их агрегатного состояния обладают определенным запасом *внутренней энергии*. Эта энергия складывается из кинетической энергии молекул, включающей энергию поступательного и вращательного движения, энергии движения атомов в молекулах, электронов в атомах, внутриядерной энергии, энергии взаимодействия частиц друг с другом и т. п. Кинетическая энергия движения самого тела и потенциальная энергия положения его в пространстве во внутреннюю энергию не входят. Внутренняя энергия зависит только от параметров состояния системы, т. е. является функцией состояния. Абсолютное значение внутренней энергии определить нельзя, можно только измерить

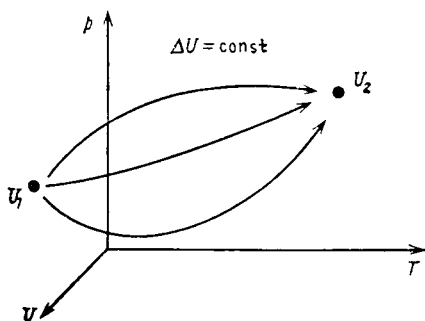


Рис. 12. Схема, иллюстрирующая независимость изменения внутренней энергии системы от пути протекающего в ней процесса

изменение внутренней энергии. Если термодинамическая система с внутренней энергией U_1 переходит в другое состояние с энергией U_2 (рис. 12), то изменение внутренней энергии ΔU не зависит от пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояний системы, определяемых параметрами: давлением p , объемом V и температурой T .

§ 2. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТАЛЬПИЯ

Одним из важнейших законов природы является закон сохранения энергии, который в общем виде был сформулирован в середине XVIII в. М. В. Ломоносовым, а впоследствии был экспериментально доказан Ю. Р. Майером*, Дж. П. Джоулем** и Г. Л. Гельмгольцем***. По этому закону во всех явлениях природы энергия не может исчезнуть бесследно или возникнуть из ничего. Энергия может только превращаться из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях. Этот закон является универсальным и подтверждается всем опытом человечества.

Частным случаем закона сохранения энергии в применении к процессам, сопровождающимся тепловыми явлениями, будет первое начало термодинамики, по которому изменение внутренней энергии

* Майер Юлиус Роберт (1814—1878), немецкий естествоиспытатель, врач.

** Джоуль Джеймс Прескотт (1818—1889), английский физик.

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

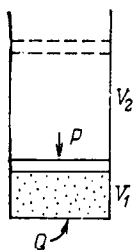


Рис. 13. Схема, иллюстрирующая первое начало термодинамики

системы может происходить только вследствие подвода (отвода) энергии из окружающей среды в форме теплоты и работы.

В качестве примера простейшей термодинамической системы рассмотрим газ, находящийся в цилиндре с поршнем (рис. 13). При подводе к нему теплоты Q газ нагревается (увеличивается его внутренняя энергия U) и расширяется (совершается работа A). Таким образом, теплота Q расходуется частично на увеличение внутренней энергии ΔU и частично на совершение работы A против внешних сил:

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

Это уравнение представляет собой аналитическое (математическое) выражение первого начала термодинамики.

В приведенном примере система совершает механическую работу, но в общем случае работа может быть любой — электрической, химической и т. д.

Для процессов, в которых совершается только работа расширения газа при постоянном давлении

$$A = p(V_2 - V_1)$$

уравнение первого начала термодинамики примет следующий вид

$$Q_p = \Delta U + p(V_2 - V_1) \quad \text{или} \quad Q_p = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 \quad (\text{II.2})$$

Откуда

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

Это значит, что теплота процесса при постоянном давлении равна разности функции, имеющей вид

$$U + pV = H, \quad (\text{II.3})$$

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

Функцию H называют *энтальпией*. Так как p и V — параметры состояния, а U — функция параметров состояния, то и энтальпия H также является

функцией состояния, т. е. ее изменение не зависит от пути процесса, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы.

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

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

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

Разница между величинами ΔU и ΔH достаточно велика для систем, содержащих вещества в газообразном состоянии. Если нагревать газ при постоянном объеме, то вся теплота будет идти на увеличение внутренней энергии ΔU . При нагревании газа таким же количеством теплоты при постоянном давлении он будет расширяться, расходуя часть поглощенной теплоты на работу расширения. Поэтому изменение энтальпии будет включать в себя и изменение внутренней энергии ΔU , и то количество теплоты, которое пошло на расширение $p\Delta V$. Для систем, вещества которых находятся в жидком или кристаллическом состоянии, в обычных условиях различие в величинах ΔU и ΔH можно пренебречь, так как объем жидкостей и твердых тел при нагревании изменяется незначительно.

§ 3. ТЕРМОХИМИЯ. ЗАКОН ГЕССА

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

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

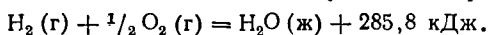
Количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при реакции, называется *тепловым эффектом реакции*. Если реакция протекает при по-

стоянном объеме, то согласно уравнению (II.5) тепловой эффект реакции $Q_v = \Delta U$. Если реакция протекает при постоянном давлении, то согласно уравнению (II.4) тепловой эффект реакции $Q_p = \Delta H$.

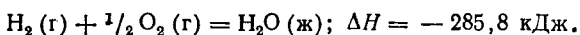
Тепловые эффекты реакций и переходов из одного агрегатного состояния в другое изучают в разделе физической химии, называемом *термохимией*.

Для различных расчетов в термохимии пользуются не химическими уравнениями, а термохимическими. В термохимических уравнениях указывают абсолютную величину и знак теплового эффекта реакции, который относят к одному молю получающегося или исходного вещества. Поэтому стехиометрические коэффициенты при химических формулах других веществ, участвующих в реакции, могут быть дробными. В термохимических уравнениях отмечают также агрегатное состояние каждого вещества (г — газообразное, ж — жидкое, т — твердое) и его кристаллическую форму.

Существует два способа записи термохимических уравнений и соответственно этому две системы знаков тепловых эффектов — термохимическая и термодинамическая. В термохимической системе теплота считается положительной, если она выделяется в результате реакции. Уравнение реакции согласно этой системе записывается следующим образом:



В современной термодинамической системе это же уравнение записывается так:



Это термохимическое уравнение следует понимать так: 1 моль водорода (масса 2 г), соединяясь с 1/2 моль кислорода (16 г), дает 1 моль воды (18 г) и при этом выделяется 285,8 кДж теплоты.

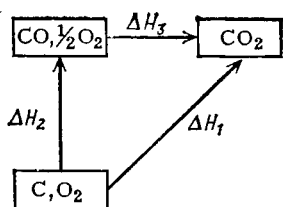
Более сложна запись термохимического уравнения сгорания анилина, в котором тепловой эффект указан в расчете на 1 моль исходного вещества:



$$\Delta H = -3396 \text{ кДж,}$$

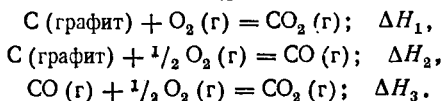
т. е. при сгорании 1 моль анилина (масса 93 г) выделяется 3396 кДж теплоты.

Рис. 14. Схема, иллюстрирующая закон Гесса



Основным законом термохимии является закон Гесса* (1836 г.), который устанавливает, что тепловой эффект реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных состояний и пути перехода исходных веществ к конечным. Закон Гесса совершенно точно описывает только процессы, протекающие при постоянном объеме (тогда $Q_v = \Delta U$) или при постоянном давлении (тогда $Q_p = \Delta H$).

В качестве примера, иллюстрирующего закон Гесса, рассмотрим реакцию образования диоксида углерода. Он образуется при непосредственном сжигании угля; но можно также провести процесс в две стадии, получая на первой из них CO и сжигая его на второй стадии до CO₂ (рис. 14):

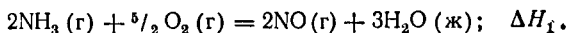


Закон Гесса позволяет связать тепловые эффекты этих трех процессов уравнением:

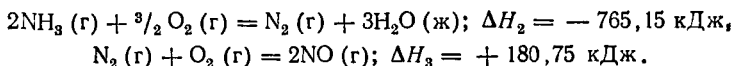
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3.$$

Если два из этих тепловых эффектов известны, то легко вычислить и третий.

Покажем это на примере расчета теплового эффекта окисления аммиака



Эту реакцию можно осуществить двумя последовательными процессами:



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

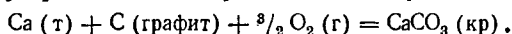
По закону Гесса

$$\Delta H_1 = -765,15 + 180,75 = -584,4 \text{ кДж.}$$

Пользуясь законом Гесса, можно рассчитать тепловые эффекты таких реакций, которые или трудно реализовать, или невозможно довести до конца.

§ 4. ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И СГОРАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Теплотой образования соединения называется количество теплоты, выделенной или поглощенной при образовании одного моля его из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом состоянии при данных условиях. Например, теплота образования карбоната кальция равна тепловому эффекту реакции образования одного моля кристаллического карбоната кальция из металлического кальция, углерода в виде графита и газообразного кислорода:



Теплоты (энтальпии) образования наиболее устойчивых простых веществ (N_2 , H_2 , O_2 и др.) приняты равными нулю.

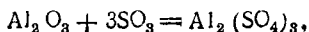
Обычно теплоты образования относят к стандартным условиям: 25°C (298 К) и 101,3 кПа и называют *стандартными теплотами* или *стандартными энтальпиями образования*, которые обозначаются ΔH°_{298} .

По теплотам (энтальпиям) образования можно рассчитать тепловой эффект любой реакции, так как из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между теплотами (энтальпиями) образования продуктов реакции и теплотами (энтальпиями) образования исходных веществ

$$\Delta H_x = \sum (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{кон}} - \sum (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх}}. \quad (\text{II.6})$$

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

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



Стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в данной реакции, составляют

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{кр}) \quad \Delta H_{298}^0 = -1674,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{SO}_3 (\text{г}) \quad \Delta H_{298}^0 = -395,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 (\text{кр}) \quad \Delta H_{298}^0 = -3439,3 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда по уравнению (II.6) находим

$$\Delta H_x = \Delta H_{\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3}^0 - (\Delta H_{\text{Al}_2 \text{O}_3}^0 + 3\Delta H_{\text{SO}_3}^0),$$

$$\Delta H_x = -3439,3 - (-1674 - 3 \cdot 395,4) = -579,1 \text{ кДж/моль}.$$

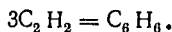
Для данной реакции при температуре 25°C и нормальном давлении тепловой эффект равен $\Delta H_x = -579,1 \text{ кДж/моль}$.

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

По закону Гесса тепловой эффект реакции равен разности между теплотами (энтальпиями) сгорания исходных веществ и теплотами (энтальпиями) сгорания конечных веществ:

$$\Delta H_x = \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{кон}}. \quad (\text{II.7})$$

В качестве примера вычислим тепловой эффект реакции



Энтальпии сгорания равны:

$$\text{для ацетилена (г)} \quad \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2} = -1298,3 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{для бензола (ж)} \quad \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_6} = -3264,2 \text{ кДж/моль},$$

По уравнению (II.7) находим

$$\Delta H_x = 3\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2} - \Delta H_{\text{C}_6\text{H}_6},$$

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

Закон Гесса справедлив не только для чисто химических реакций, но и для сложных биохимических процессов. Так, количество теплоты, получаемой при окислении углеводов и жиров в живом организме, где

эти процессы протекают в несколько стадий, и количество теплоты, выделяемое при сжигании этих веществ в кислороде, оказались равными. Для белков теплоты сгорания различны, так как конечным продуктом окисления белка в организме является карбамид, в кислороде же окисление полное.

§ 5. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

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

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

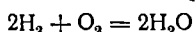
* Клаузиус Рудольф (1822—1888), немецкий физик,

идет в определенном направлении до тех пор, пока не наступит состояние равновесия, т. е. температуры обоих тел сравниваются.

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

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

В зависимости от условий, при которых осуществляется данная реакция (концентрация, давление, температура), может изменяться направление реакции и состояние равновесия. Например, реакция



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

§ 6. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ НАПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Особенностью многих (но не всех) самопроизвольно идущих процессов является уменьшение какого-либо вида энергии. Пример такого процесса — известный

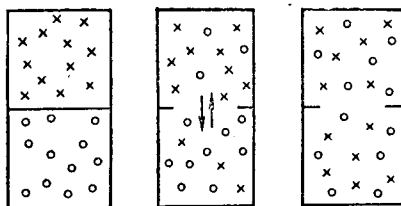


Рис. 15. Схема, иллюстрирующая самопроизвольный процесс выравнивания концентрации

всем механический процесс — падение тела, при котором уменьшается его потенциальная энергия. При химических реакциях происходит изменение внутренней энергии (энтальпии) реакционной системы и по аналогии с механическим процессом можно предполагать, что химические процессы самопроизвольно идут с уменьшением внутренней энергии или равнозначной ей энтальпии ($\Delta H < 0$). Действительно, известно большое число реакций, идущих самопроизвольно с выделением теплоты, т. е. с уменьшением внутренней энергии. Однако объяснить направленность химических процессов только уменьшением внутренней энергии (энтальпии), стремлением ее к какому-то минимуму, нельзя, так как многие самопроизвольные химические и физические процессы идут с поглощением теплоты, т. е. с увеличением внутренней энергии.

Следовательно, кроме стремления системы к уменьшению внутренней энергии (энтальпии) имеются дополнительные факторы, определяющие направление процесса. Представим, например, что два газа, содержащие одинаковое число молекул, находятся в двух половинах сосуда, разделенного перегородкой (рис. 15). Если эту перегородку удалить, то начнется диффузия газов, которая приведет к их смешиванию. Этот процесс идет самопроизвольно, закончится он при наиболее вероятном состоянии — равномерном распределении молекул каждого газа по всему объему. Другие варианты распределения молекул менее вероятны, а процесс, при котором молекулы самопроизвольно распределятся по «своим» объемам, практически невероятен. Следовательно, можно сделать вывод, что в системах, состо-

ящих из большого числа частиц, как правило, самопроизвольно могут протекать процессы перехода от менее вероятного состояния к более вероятному. Количественно вероятность состояния системы можно выражать *термодинамической вероятностью*.

Термодинамическая вероятность состояния системы W может быть вычислена для рассмотренного выше примера по уравнению

$$W = n! / (n_1! n_2!) \quad (\text{II.8})$$

где n — общее число молекул одного вида; n_1, n_2 — число молекул одного вида в отдельных объемах системы.

Не трудно убедиться, что равномерному распределению молекул в данной системе соответствует максимальное значение W ; в других, менее вероятных вариантах распределения величина W будет меньшей. С увеличением числа частиц термодинамическая вероятность равномерного распределения растет, т. е. принцип определения направления процесса по переходу от менее вероятного состояния к более вероятному тем правильнее, чем большее число частиц участвует в этом процессе. В любых физических или химических процессах обычно участвует очень большое число частиц и поэтому для них этот принцип определения направления будет справедлив.

Математически оказалось более удобным характеризовать большую или меньшую вероятность состояния системы не абсолютной величиной вероятности, а ее логарифмом. Эта величина называется *энтропией* и обозначается S :

$$S = k \ln W \quad (\text{II.9})$$

где k — постоянная Больцмана*.

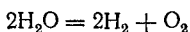
Так как энтропия прямо пропорциональна логарифму вероятности состояния системы, то при переходе от менее вероятного состояния к более вероятному возрастает и энтропия.

В рассмотренном примере начальное состояние газовой системы характеризовалось некоторым порядком: молекулы одного вида были сконцентриро-

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

ваны в одном объеме, второго вида — в другом. После удаления перегородки этот порядок нарушился, совершился переход системы от порядка к беспорядку, от менее вероятного состояния к более вероятному или от состояния с меньшей энтропией к состоянию с большей энтропией. Отсюда следует, что энтропия является мерой неупорядоченности системы и самопроизвольно идущие при определенных условиях процессы, связанные с уменьшением порядка в распределении частиц, характеризуются увеличением энтропии.

К таким процессам относятся, например, плавление, сублимация, растворение кристаллов. Разложение воды (паров) при высокой температуре приводит к образованию из двух молекул трех:



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

Таким образом, наряду с уменьшением энтальпии ($\Delta H < 0$) направленность любого физического или химического процесса определяется и увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Для сопоставления этих величин необходимо выразить их в одинаковых единицах. Так как ΔH выражается в Дж/моль, а ΔS в Дж/(моль·К), то необходимо умножить ΔS на T . Тогда можно говорить об энтальпийном ΔH и энтропийном $T\Delta S$ факторах процесса. Умножение ΔS на T вполне правомерно, так как повышение температуры усиливает хаотическое движение частиц, т. е. увеличивает беспорядок.

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

В том случае, когда в системе действуют оба фактора, направление процесса определяется их суммарным влиянием, причем уменьшение энтальпии характеризует стремление системы к порядку, увеличение энтропии — к беспорядку.

Если система находится в состоянии равновесия, то, очевидно, справедливо равенство

$$\Delta H = T\Delta S \quad \text{или} \quad \Delta H - T\Delta S = 0, \quad (\text{II.10})$$

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

$$\Delta H - T\Delta S < 0 \quad \text{или} \quad (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) < 0. \quad (\text{II.11})$$

Преобразовав это неравенство, получим

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

Функцию $(H - TS)$ называют *изобарно-изотермическим потенциалом* (сокращенно *изобарным потенциалом*) или *энергией Гиббса** и обозначают буквой G :

$$G = H - TS \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (\text{II.12})$$

Условием принципиальной возможности самопроизвольного протекания физического или химического процесса при постоянном давлении будет неравенство $\Delta G < 0$ (см. II.11). Следовательно, в системах, находящихся при постоянных температуре и давлении, самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающиеся уменьшением изобарно-изотермического потенциала.

Для процессов, идущих при постоянном объеме $\Delta H = \Delta U$, аналогично равенству (II.10) получим

$$\Delta U = T\Delta S \quad \text{или} \quad \Delta U - T\Delta S = 0, \quad (\text{II.13})$$

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

$$F = U - TS \quad \text{или} \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (\text{II.14})$$

Условием принципиальной возможности самопроизвольного протекания физического или химического процесса при постоянном объеме будет неравенство $\Delta F < 0$. Следовательно, в системах, находящихся при постоянных температуре и объеме, самопроизвольно могут протекать только процессы, сопровождающие-

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

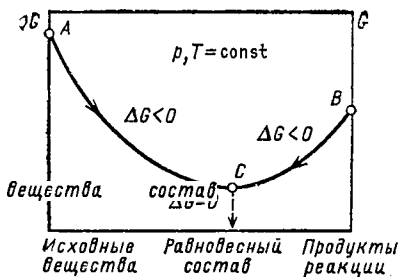


Рис. 16. Зависимость изобарно-изотермического потенциала от состава реакционной смеси

ся уменьшением изохорно-изотермического потенциала.

Сделанные выводы о самопроизвольном протекании процессов

только при $\Delta G < 0$ и $\Delta F < 0$ можно считать формулировками второго начала применительно и к процессам химическим.

Необходимо отметить, что отрицательные значения ΔG или ΔF определяют только принципиальную возможность самопроизвольного осуществления процесса. Будет ли наблюдаться этот процесс в действительности — утверждать нельзя, так как это зависит от конкретных условий. Если же значение ΔG или ΔF положительны, то можно утверждать, что процесс принципиально невозможен, его самопроизвольное протекание противоречит основному закону термодинамики.

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

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

§ 7. РАСЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Условием принципиальной осуществимости любого химического или физического процесса, т. е. возможности его самопроизвольного протекания без затра-

ты работы, являются неравенства

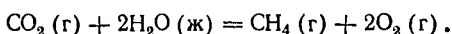
$$\Delta G < 0 \text{ при } p = \text{const и } \Delta F < 0 \text{ при } V = \text{const.}$$

В производственных или лабораторных условиях чаще встречаются процессы, идущие при постоянных p и T , поэтому для установления возможности протекания процесса требуется определять значение ΔG . Для вычисления ΔG в химической реакции можно воспользоваться уравнением, аналогичным уравнению, применяемому для расчета ΔH (II.6):

$$\Delta G = \sum (\Delta G_{\text{обр}})_{\text{кон}} - \sum (\Delta G_{\text{обр}})_{\text{исх.}} \quad (\text{II.15})$$

В этом уравнении $\Delta G_{\text{обр}}$ — изменение изобарного потенциала при образовании соединений из простых веществ. Значение $\Delta G_{\text{обр}}$ сильно зависит от температуры, поэтому расчет ведут для стандартных условий, что позволяет получить сопоставимые значения ΔG . Стандартными условиями, так же как и при вычислении ΔH , считается давление, равное 101,3 кПа и температура 25°C (298 К). Величину $\Delta G_{\text{обр}}$ при стандартных условиях принято обозначать как ΔG°_{298} , для большинства веществ она известна и приведена в справочниках.

В качестве примера вычислим ΔG°_{298} для следующей реакции и на основании полученных данных определим принципиальную возможность реакции



Стандартные изобарные потенциалы образования веществ, участвующих в реакции, составляют

$$\text{CO}_2 (\text{г}) \Delta G^{\circ}_{298} = -394,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \Delta G^{\circ}_{298} = -237,4 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{CH}_4 (\text{г}) \Delta G^{\circ}_{298} = -50,85 \text{ кДж/моль},$$

$$\text{O}_2 (\text{г}) \Delta G^{\circ}_{298} = 0.$$

Тогда по уравнению (II.15) вычислим

$$\Delta G^{\circ}_{298} = (\Delta G^{\circ}_{\text{CH}_4} + 2\Delta G^{\circ}_{\text{O}_2}) - (\Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2} + 2\Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}),$$

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -50,85 - (-394,4 - 2 \cdot 237,4) = 818,35 \text{ кДж},$$

Полученное изменение изобарного потенциала ΔG°_{298} имеет очень большое и положительное значение, поэтому можно утверждать, что рассматривае-

мая реакция при стандартных условиях невозможна, а возможна обратная реакция. Однако сделать такой вывод для других условий нельзя. Изменение изобарного потенциала веществ, участвующих в реакции, зависит от температуры (II.12), причем эта зависимость для разных веществ неодинакова. Это может привести к тому, что при стандартной температуре $\Delta G > 0$, т. е. реакция принципиально невозможна, а при другой температуре $\Delta G < 0$ и тогда можно говорить о принципиальной возможности данной реакции. Знание зависимости ΔG от температуры и вычисление ΔG для реакции при разных температурах позволяет определить условия для реального проведения химического процесса.

Вопросы для повторения

1. Какие принципиальные вопросы решает химическая термодинамика?
2. Как формулируется первое начало термодинамики?
3. Что называется в термодинамике системой и изолированной системой?
4. В каком соотношении находятся энтальпия и внутренняя энергия системы?
5. Как связаны изменения внутренней энергии и энтальпии с тепловым эффектом реакций?
6. Что такое стандартная энтальпия образования?
7. Чем отличаются химические уравнения от термохимических?
8. Какие нужны справочные величины для расчета теплового эффекта реакции?
9. Что определяет второе начало термодинамики?
10. Какие термодинамические факторы определяют направление химических реакций?
11. Как изменяются изобарно-изотермический и изохорно-изотермический потенциалы в самопроизвольно идущем процессе?
12. Как рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала в реакции? Какие справочные термодинамические величины необходимы для расчета?

ГЛАВА III

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. РАСТВОРЫ

§ 1. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ. ПРАВИЛО ФАЗ

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

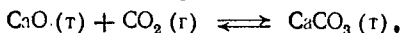
Под *фазой* понимают однородную часть системы, обладающую одинаковым составом, физическими и химическими свойствами и отделенную от других частей системы поверхностью раздела. Так, в системе, состоящей из жидкой воды и льда, две фазы: одна фаза — жидкая, другая — твердая. При этом лед может быть или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

Между фазами гетерогенной системы может устанавливаться равновесие, которое называется *фазовым равновесием*. Примером фазового равновесия является состояние системы вода — насыщенный пар. При постоянной температуре давление насыщенного пара над жидкостью также будет постоянным, так как при равновесии скорость испарения равна скорости конденсации. В насыщенном растворе соли в равновесии находятся жидкий раствор и кристал-

лы. В такой системе скорость растворения равна скорости кристаллизации.

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

В гетерогенной системе, состоящей из CaO , CaCO_3 и CO_2 , возможна реакция



Для получения такой равновесной системы достаточно двух веществ из трех. Третье вещество появится в ходе установления равновесия. Поэтому если между веществами гетерогенной системы возможна химическая реакция, то число компонентов равно числу веществ, участвующих в реакции, минус единица.

Равновесие в гетерогенных системах зависит от давления, температуры и концентрации. Эти параметры можно изменять (в известных пределах) без нарушения равновесия. Например, если при постоянной температуре сжимать насыщенный пар (увеличивать давление), то пар частично конденсируется, но система все равно останется двухфазной — пар и жидкость. Охлаждение насыщенного раствора соли приведет к дополнительному выпадению кристаллов, но двухфазность системы сохранится. Число условий (температура, давление, концентрация), которые можно менять произвольно (в известных пределах), не изменяя числа и вида фаз системы, получило название *числа степеней свободы*. Соотношение между числом фаз, компонентов и степеней свободы в равновесной гетерогенной системе было получено Гиббсом (1876 г.), это соотношение называется *правилом фаз*:

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

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

Уравнение (III.1) учитывает влияние на равновесие только двух внешних факторов — температуры

и давления. Если на равновесие оказывает влияние и другой фактор, например, электрическое поле, то уравнение Гиббса принимает такой вид:

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

или в общем виде

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

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

По правилу фаз при $C=0$ для данной системы можно определить максимальное число фаз, находящихся в равновесии.

§ 2. ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ВОДЫ

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

При $K=1$ число степеней свободы составит

$$C = 3 - \Phi.$$

Тогда для однофазной системы $C=2$, для двухфазной — $C=1$, и для трехфазной — $C=0$. В однокомпонентной системе число равновесных фаз не может быть больше трех. При большем числе фаз число степеней свободы будет отрицательным, что не имеет физического смысла.

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

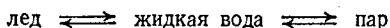
Число степеней свободы двухфазной системы, равное единице, свидетельствует о том, что независимо и произвольно можно изменить только один параметр без нарушения равновесия, при этом второй параметр изменяется в зависимости от первого. Если же число степеней свободы равно нулю, то равновесие характеризуется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

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

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

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

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



Эта точка получила название *тройной точки* и координаты ее строго определены. Для тройной точки рассматриваемой системы число компонентов $K=1$,

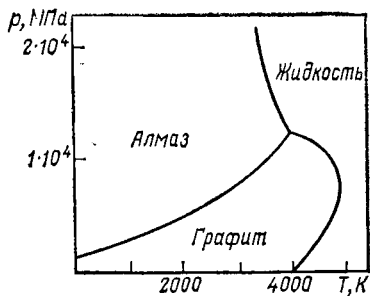
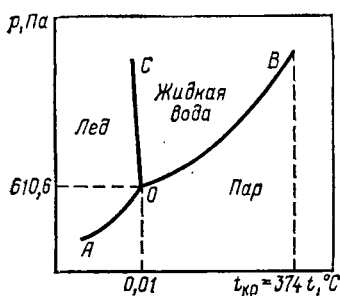


Рис. 17. Фазовая диаграмма воды

Рис. 18. Фазовая диаграмма углерода

число фаз $\Phi=3$, и по правилу фаз число степеней свободы будет равно

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0.$$

Вычислим число степеней свободы для точек, лежащих на кривых. Для этих точек $K=1$ и $\Phi=2$ (в равновесии находятся две фазы), поэтому

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

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

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

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

Приведенная на рис. 17 фазовая диаграмма воды построена для области сравнительно низких давлений. С увеличением давления у воды появляются новые кристаллические фазы (см. гл. I, § 7) и соответственно усложняется диаграмма.

Примером относительно простой фазовой диаграммы с двумя кристаллическими фазами может служить диаграмма состояния углерода (рис. 18). Углерод встречается в двух кристаллических формах — в виде алмаза и графита. Эти две формы образовались при медленном охлаждении магмы —

жидкой массы, находящейся в глубинных слоях земной коры. При высоких температуре и давлении из растворенного в магме углерода кристаллизовался алмаз — более устойчивая кристаллическая форма при этих условиях. По мере охлаждения магмы температура и давление понижались до таких значений, при которых кристаллизация алмаза прекращалась и начиналась кристаллизация графита. В принципе, алмаз в обычных условиях представляет собой неустойчивую форму углерода, не успевшую при охлаждении магмы превратиться в графит. При давлении же свыше 6000 МПа и температурах 1500—2000 К графит превращается в алмаз. На этом основано получение искусственных алмазов.

§ 3. РАСТВОРЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Растворами называют многокомпонентные гомогенные системы, в которых одно или несколько веществ распределены в виде молекул, атомов или ионов в среде другого вещества — растворителя. К растворам относятся смеси газов, растворы различных веществ в жидкостях и твердые растворы. Например, в сплаве золота и серебра атомы золота, образующие кристаллическую решетку, без ее разрушения могут заменяться любым числом атомов серебра; такие смешанные кристаллы, состоящие из атомов золота и серебра, можно рассматривать как раствор.

Наиболее распространены жидкие растворы. При растворении в жидкости газа или твердого вещества растворителем считают жидкость. Для раствора жидкости в жидкости за растворитель условно принимают тот компонент, который находится в преобладающем количестве.

Количественный состав растворов в физической химии наиболее часто выражают через молярную и моляльную концентрацию, молярные и массовые доли. *Молярная концентрация* — это отношение количества растворенного вещества к объему раствора. Единицей количества вещества в Международной системе единиц является моль, поэтому единицей молярной концентрации в СИ служит моль/м³ или моль/л. *Моляльная концентрация* — это отношение количества растворенного вещества к массе растворителя; ее измеряют в моль/кг. Числовое значение

моляльной концентрации, выраженное в моль/кг, принято называть моляльностью раствора; ее обозначают символом m . Молярная доля — это отношение числа молей одного из компонентов раствора к общему числу молей всех компонентов; ее выражают в долях единицы или в процентах. Молярная доля N_1 одного компонента раствора определяется по формуле

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k), \quad (\text{III.4})$$

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

Сумма молярных долей всех компонентов раствора равна единице

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

Массовая доля — это отношение массы растворенного вещества к массе раствора; ее также выражают в долях единицы или в процентах.

Задача

Плотность водного раствора бромида натрия с массовой долей NaBr , равной 25%, составляет $\rho = 1,223 \cdot 10^3$ кг/м³. Молярная масса бромида натрия $M_1 = 102,9$ кг/кмоль, воды $M_2 = 18$ кг/кмоль. Выразите состав раствора в молярных долях и вычислите молярную концентрацию.

Решение. Рассчитаем число молей NaBr (n_1) и H_2O (n_2), например, в 100 кг раствора:

$$n_1 = 25 / 102,9 = 0,243 \text{ кмоль} \quad \text{и} \quad n_2 = 75 / 18 = 4,167 \text{ кмоль}.$$

Молярную долю бромида натрия вычисляем по формуле (III.4):

$$N_1 = n_1 / (n_1 + n_2) = 0,243 / (0,243 + 4,167) = 0,0551.$$

Молярная доля воды составит

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

100 кг 25%-ного раствора бромида натрия занимают объем

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

Находим молярную концентрацию раствора бромида натрия

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

§ 4. РАСТВОРЫ ГАЗОВ В ЖИДКОСТЯХ

Растворимость газов в жидкостях в очень большой степени зависит от природы газа и растворителя, от температуры и давления. Если между газом и растворителем нет химического взаимодействия, то обычно концентрация газа в растворе небольшая. Напри-

мер, при нормальных условиях в 1 л воды растворяется 0,002 г водорода. Так же мало растворяется в воде азот. Растворимость кислорода в воде примерно в два раза выше, чем азота, поэтому воздух, растворенный в воде, более богат кислородом, чем воздух атмосферы. Некоторые газы, например, аммиак, взаимодействуют с водой и растворимость их в воде велика (875 г аммиака в 1 л воды).

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

$$c = Kp, \quad (\text{III.5})$$

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

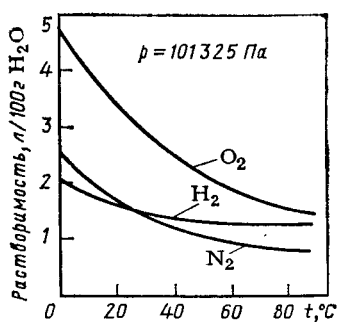
Закон Генри справедлив только для разбавленных растворов в условиях низких давлений. Для смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Газы, вступающие во взаимодействие с растворителем (например, NH_3 , SO_2 , HCl с водой), закону Генри не подчиняются. Их растворимость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

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

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

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

Рис. 19. Зависимость растворимости газов в воде от температуры



Растворение газов почти всегда протекает с выделением теплоты. С повышением температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса и растворимость газов уменьшается (рис. 19); с понижением температуры растворимость газов увеличивается. Длительным кипячением можно почти полностью удалить растворенные газы из жидкости, а насыщение жидкостей газом целесообразнее проводить при низких температурах. Эти процессы используют в пищевой промышленности при заготовке и переработке фруктового полуфабриката — пюре. Для консервирования в нем растворяют при охлаждении консервант — газообразный диоксид серы. Диоксид серы ядовит, поэтому при переработке такого пюре его десульфитируют, нагревая в течение 10—15 мин. Растворимость диоксида серы уменьшается и он улетучивается.

Растворимость газов уменьшается при наличии в растворе третьего компонента. Так, в растворах электролитов газы растворяются значительно хуже, чем в чистой воде. Так, при 20 °С и 101,3 кПа в 1 л воды растворяется 6,7 г хлора, а в 26%-ном растворе хлорида натрия растворяется 0,9 г, поэтому при хранении хлора над жидкостью заменяют воду на раствор хлорида натрия. Уменьшают растворимость газов в воде и многие неэлектролиты.

Задача

При 25 °С и давлении 100 кПа в 1 м³ воды растворяется 0,12 м³ азота. Сколько азота растворится в 2 м³ воды при той же температуре и давлении 110 кПа? Молярная масса азота 28 кг/кмоль.

Решение. Пользуясь уравнением состояния газа (1.1), рассчитаем массу азота, растворенного в 1 м³ воды:

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

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

т. е. концентрация газа в растворе $c=0,136 \text{ кг/м}^3$.

По закону Генри (III.5) $c=Kp$. Для одного и того же газа при постоянной температуре справедливо соотношение:

$$c_1/c_2 = p_1/p_2 \quad \text{или} \quad c_1 = c_2 p_1/p_2,$$
$$c_1 = 0,136 \frac{110 \cdot 10^3}{100 \cdot 10^3} = 0,15 \text{ кг/м}^3.$$

Следовательно, в 2 м^3 воды при 110 кПа и 25°C растворится $0,3 \text{ кг}$ азота.

§ 5. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

В отличие от растворимости газов в жидкостях растворение жидкости в жидкости представляет собой более сложный процесс. При смешивании двух жидкостей они могут 1) растворяться друг в друге в любых соотношениях, 2) практически не растворяться и 3) растворяться ограниченно.

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

Если обе жидкости растворяются друг в друге достаточно хорошо, но взаимная растворимость их достигает какого-то предела, то их считают ограниченно смешивающимися жидкостями. Примером таких систем являются вода — фенол, метанол — гексан, анилин — вода. При смешивании анилина с водой образуются два слоя. В верхнем слое содержится больше воды и меньше анилина, т. е. это будет насыщенный раствор анилина в воде. Нижний слой, содержащий больше анилина и меньше воды, является насыщенным раствором воды в анилине. При постоянной температуре эти слои находятся в состоя-

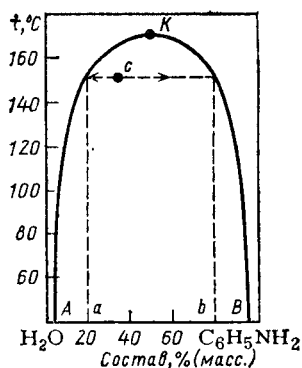
Рис. 20. Зависимость взаимной растворимости анилина и воды от температуры

нии равновесия и концентрация веществ в них строго определенная. Добавление к этой смеси некоторого количества анилина или воды приведет только к увеличению объема анилинового или водного слоя, концентрация же их не изменится.

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

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

Любая точка на этих кривых соответствует составу насыщенного раствора при данной температуре. Точки внутри области, ограниченной кривыми АК и ВК, отвечают двухслойной системе. Каждый из слоев этой системы будет насыщенным раствором одного компонента в другом. Состав каждого из слоев можно определить, проведя изотерму через выбранную точку в области, ограниченной кривыми АК и ВК с этими кривыми. Например, точке с при данных условиях соответствует система, состоящая из двух насыщенных растворов, состав которых определяется точками а и в.



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

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

Иногда взаимная растворимость жидкостей увеличивается с понижением температуры (вода — диэтиламин). Тогда, очевидно, должна существовать температура, ниже которой смесь становится однородной. Такая температура соответствует нижней критической температуре растворения. Известны и такие системы, у которых полное растворение достигается при двух температурах; в интервале же между этими температурами наблюдается расслоение (вода — никотин).

§ 6*. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

Если в двухслойную систему, состоящую из двух практически нерастворимых жидкостей, ввести небольшое количество какого-либо третьего вещества, то через некоторое время оно может распределиться в обоих слоях. Например, если в систему вода — сероуглерод (практически нерастворимые друг в друге жидкости) ввести иод и смесь тщательно перемешать, то иод можно обнаружить и в водном, и в сероуглеродном слоях. Однако концентрация иода в сероуглероде будет значительно выше, чем в воде. При введении дополнительного количества в систему иода изменится концентрация его в каждом слое, но отношение концентрации при данной температуре сохраняется постоянным. Это отношение также не изменится, если прибавить к полученной трехкомпонентной системе воду или сероуглерод.

Распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями описывается соотношением

$$c_1/c_2 = K,$$

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

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

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

$$c_1^n/c_2 = K,$$

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

* Нернст Вальтер (1864—1941), немецкий физикохимик.

** Шилов Николай Александрович (1872—1930), советский физикохимик.

На различной растворимости одного и того же вещества в несмешивающихся жидкостях основан метод его извлечения из разбавленного раствора. По этому методу к разбавленному исходному раствору добавляют другой растворитель, не смешивающийся с растворителем исходного раствора, но хорошо растворяющий извлекаемое вещество. Из разбавленного раствора растворенное вещество переходит в слой добавленного растворителя и концентрируется в нем. Этот процесс называется *экстракцией*. Экстракцию из растворов применяют для разделения близки кипящих жидкостей, жидкостей с относительно малой летучестью паров и высокой температурой кипения, веществ, разлагающихся при нагревании, т. е. в тех случаях, когда разделение перегонкой малоэффективно или вообще невозможно. Например, очень трудно и неэкономично выделять перегонкой уксусную кислоту из разбавленных водных растворов и для ее выделения применяют экстракцию. Для этого к водному раствору уксусной кислоты прибавляют небольшое количество этилацетата, который в воде растворяется ограниченно, но очень хорошо растворяет уксусную кислоту. После перемешивания и отстаивания смесь разделяется на два слоя, один из которых состоит из воды с очень небольшим содержанием уксусной кислоты, другой представляет собой концентрированный раствор уксусной кислоты в этилацетате.

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

Пенициллин и ряд других антибиотиков нельзя концентрировать выпариванием из разбавленных растворов, так как эти соединения при нагревании разрушаются. Для получения концентрированных растворов антибиотиков проводят экстракцию бутил- или этилацетатом.

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

§ 7*. РАВНОВЕСИЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ЖИДКОЙ СИСТЕМЕ

Закон распределения в бинарной системе нарушается при достаточно высоких концентрациях растворенного вещества. Это объясняется тем, что увеличение содержания растворенного вещества может привести к взаимной растворимости несмешивающихся растворителей. Известно, что вода и хлороформ не растворяются друг в друге. Если к двухслойной системе, состоящей из воды и хлороформа, прибавить ацетон, то он распределится между этими двумя жидкостями. При дальнейшем увеличении его содержания в системе вода — хлороформ вода начнет растворяться в хлороформе, а хлороформ в воде, т. е. каждый из слоев будет состоять из трех компонентов — воды, хлороформа и ацетона. При достаточно высоком содержании ацетона можно получить гомогенный раствор этих трех компонентов.

Состав и свойства растворов, содержащих три компонента, удобно рассматривать, пользуясь треугольной фазовой диаграммой (рис. 21, а). В равностороннем треугольнике его три вершины отвечают чистым компонентам; в рассматриваемом примере это

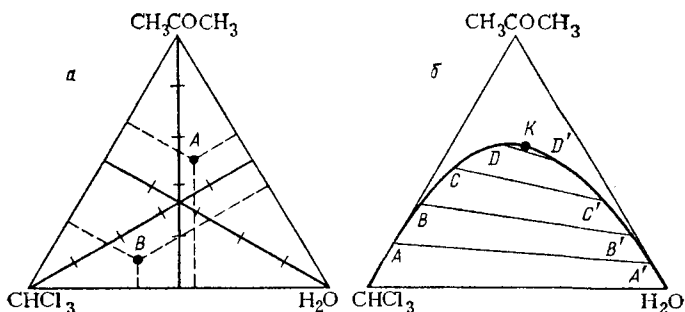


Рис. 21. Фазовая диаграмма трехкомпонентной смеси вода — хлороформ — ацетон:

а — диаграмма состава смеси; *б* — диаграмма взаимной растворимости

вода, хлороформ и ацетон. Точки на каждой из сторон треугольника соответствуют составу соответствующей двухкомпонентной системы. Для определения состава трехкомпонентной смеси пользуются тем правилом, что в равностороннем треугольнике сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на три стороны, равна высоте треугольника. Если принять ее за 100%, то определив длину каждого из перпендикуляров, опущенных на стороны, противоположные вершинам, обозначаящим чистые компоненты, можно найти содержание соответствующего компонента в процентах. Так, отмеченная на рис. 21, *а* точка *А* отвечает следующему содержанию компонентов: воды — 30%, хлороформа — 20%, ацетона — 50%. В точке *В* содержание этих компонентов 30, 60 и 10% соответственно.

Каждая точка внутри треугольника отвечает одному определенному составу трехкомпонентной смеси и, наоборот, каждому составу соответствует одна определенная точка на диаграмме.

На рис. 21, *б* показана диаграмма взаимной растворимости воды, хлороформа и ацетона. Точки *А* и *А'* соответствуют составам двух равновесных растворов ацетона в хлороформе (*А*) и в воде (*А'*). С увеличением содержания ацетона каждый из растворов становится трехкомпонентным из-за взаимной растворимости хлороформа и воды. Составам равновесных растворов отвечают точки *В—В'*, *С—С'* и т. д. В точке *К* эти растворы имеют одинаковый состав, т. е. система из гетерогенной превращается в гомогенную. Кривая *АКА'* разделяет диаграмму на гетерогенную область, лежащую ниже этой кривой, и гомогенную, расположенную над ней.

§ 8. РАСТВОРЫ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ В ЖИДКОСТЯХ

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой растворителя и растворяемого вещества, а также температурой. При растворении твердого вещества в жидкости достигается концент-

рация, при которой твердое вещество далее перестает растворяться и устанавливается равновесие между раствором и твердым веществом. Такой раствор называется *насыщенным*. Концентрация насыщенного раствора любого вещества при данной температуре постоянна и характеризует растворимость этого вещества.

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

Растворение твердых веществ сопровождается поглощением или выделением теплоты, которую обычно относят к одному молю растворенного вещества. Различие в знаках теплового эффекта растворения можно объяснить тем, что при растворении твердых веществ в жидкости одновременно идут два процесса — взаимодействие молекул растворителя с молекулами или ионами твердого вещества (*сольватация* или при растворении в воде — *гидратация*)

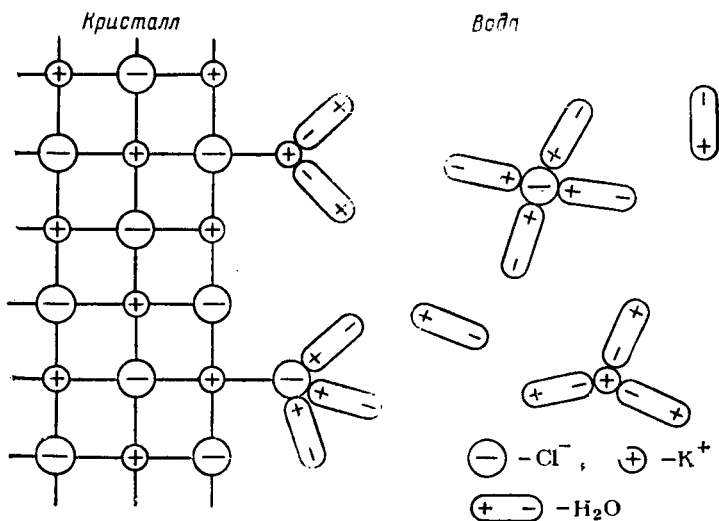


Рис. 22. Схема растворения кристаллического хлорида калия в воде

и разрушение твердого вещества с распределением его по всему объему раствора. При сольватации энергия выделяется ($\Delta H_1 < 0$), на разрушение твердого вещества энергия затрачивается ($\Delta H_2 > 0$). Суммарный тепловой эффект зависит от абсолютных значений ΔH_1 и ΔH_2 и может быть как положительным, так и отрицательным.

При растворении в воде, например хлорида калия с достаточно прочной кристаллической решеткой (рис. 22), ионы калия и хлорид-ионы гидратируются и энергия ΔH_1 , выделяющаяся при этом, компенсирует большую часть энергии ΔH_2 , необходимой для разрушения кристаллической решетки. Следовательно, по абсолютному значению ΔH_2 больше, чем ΔH_1 и при растворении хлорида калия в воде теплота будет поглощаться из окружающей среды, т. е. процесс эндотермичен. Процесс растворения в воде хлорида натрия практически не имеет теплового эффекта, так как энергия гидратации почти равна энергии разрушения кристалла. Растворение же кристаллогидрата $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сопровождается выделением теплоты, т. е. процесс экзотермичен, так как энергия гидратации значительно превышает энергию разрушения твердого тела.

Знак теплового эффекта определяет и влияние температуры на растворимость. Процесс растворения большинства твердых веществ эндотермичен и с повышением температуры растворимость увеличивается. Для некоторых же веществ с повышением температуры растворимость уменьшается, поскольку процесс их растворения экзотермичен.

§ 9. ДИФФУЗИЯ И ОСМОС В РАСТВОРАХ

Если в стакан с окрашенным раствором какого-либо вещества осторожно налить растворитель, то вначале между слоями раствора и растворителя будет наблюдаться четкая граница раздела. Постепенно граница раздела размывается и через некоторое время весь объем жидкости приобретает равномерную окраску. Это произойдет в результате диффузии — самопроизвольного переноса вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. В приведенном примере растворенное

вещество из нижнего слоя диффундирует в слой чистого растворителя, а молекулы растворителя переходят в слой раствора, где концентрация их меньше. Этот процесс двухсторонней диффузии закончится выравниванием концентрации во всем объеме.

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

Диффузия может идти в том случае, если между слоем раствора и слоем растворителя поместить полупроницаемую перегородку — мембрану. Полупроницаемой перегородкой для водных растворов могут служить природные пленки, стенки клеток, а также пленки, полученные искусственным путем (целлофан, пергамент). Через эти пленки могут проходить молекулы растворителя и не проходят молекулы растворенного вещества.

Односторонняя диффузия растворителя в раствор через полупроницаемую перегородку называется *осмосом* (рис. 23). Объем раствора в результате осмо-

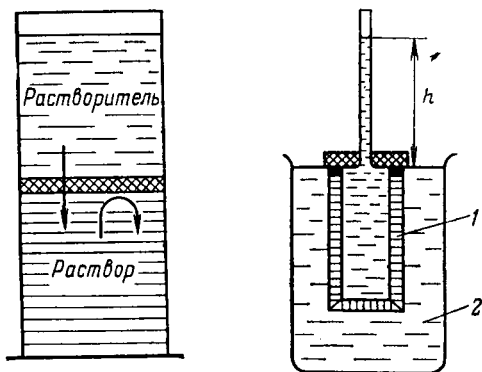


Рис. 23. Схема, иллюстрирующая диффузию растворителя через полупроницаемую перегородку

Рис. 24. Схема осмометра:

1 — сосуд из полупроницаемого материала с раствором; 2 — сосуд с растворителем

са увеличивается, при этом возникает давление на стенки сосуда, в котором находится раствор. Это давление называется *осмотическим*. Осмотическое давление можно измерить с помощью прибора — осмометра (рис. 24). Основной частью осмометра является сосуд 1 из полупроницаемого материала, который заполняется раствором и помещается в емкость 2 с растворителем. В результате осмоса объем раствора в сосуде 1 будет увеличиваться и он начнет подниматься по вертикальной трубке. Давление столба жидкости (гидростатическое давление), определяемое высотой h , препятствует осмосу. Когда гидростатическое давление сравняется с осмотическим давлением, наступит равновесие. По высоте подъема жидкости в трубке можно вычислить гидростатическое давление, равное, в данном случае осмотическому давлению.

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

$$\pi = nRT/V = cRT, \quad (\text{III.6})$$

где π — осмотическое давление, Па; n — количество растворенного вещества (моль); T — абсолютная температура; V — объем раствора; R — постоянная, принятая равной универсальной газовой постоянной, 8,314 Дж/(моль·К).

Совпадение уравнения (III.6) по форме с уравнением состояния идеального газа Клапейрона — Менделеева позволило сделать заключение, что осмотическое давление разбавленного раствора равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа при той же температуре занимало тот же объем, что и раствор (закон Вант-Гоффа).

Закон Вант-Гоффа справедлив не для всех растворов. Растворы электролитов (солей, кислот, оснований) имеют более высокое осмотическое давление, чем вычисленное по уравнению (III.6). Для таких растворов Вант-Гофф ввел в это уравнение коэффициент i , названный изотоническим коэффициентом:

$$\pi_{\text{эксп}} = i c R T,$$

откуда $i = \pi_{\text{эксп}}/\pi_{\text{выч.}}$

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

Изотонический коэффициент показывает во сколько раз экспериментально измеренное осмотическое давление $\pi_{\text{эксп}}$ больше вычисленного $\pi_{\text{выч}}$.

Задачи

1. Определите осмотическое давление водного раствора, содержащего 25 г глюкозы в 6 л раствора. Температура 25 °С. Молярная масса глюкозы $M=180$ кг/кмоль.

Решение. Осмотическое давление находим по уравнению Вант-Гоффа (III.6). Поскольку

$$n = m/M, \text{ то } \pi = nRT/(MV);$$

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

Вычисляем осмотическое давление раствора глюкозы:

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

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

Решение. Преобразуем уравнение Вант-Гоффа (III.6):

$$\pi = nRT/V \text{ или } \pi = mRT/(MV),$$

откуда $m = \pi MV/(RT)$,

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

Вычисляем массу карбамида в данном растворе:

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

§ 10. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОСМОСА

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

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

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

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

При варке плодов в концентрированном сахарном растворе (приготовление варенья) растительные клетки теряют воду, т. е. идет плазмолиз. Если скорость удаления воды больше, чем скорость диффузии сахара в плодовую ткань, то плоды после варки сморщиваются и становятся жесткими. Правильно выбранный режим варки предусматривает равенство скоростей этих процессов. В таком случае плоды сохраняют свой начальный объем и вид. Сахар не только придает продукту вкусовые качества и питательность, но является и консервирующим веществ-

вом. В концентрированном сахарном растворе с высоким осмотическим давлением (34—54 МПа) происходит плазмолиз клеток почти всех микроорганизмов.

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

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

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

§ 11. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НАД РАСТВОРАМИ

При испарении жидкости над ее поверхностью образуется пар. Процесс испарения обратим, одновременно с ним идет и конденсация пара. При равенстве скоростей испарения и конденсации устанавливается динамическое равновесие и насыщенный пар при данной температуре имеет постоянное давление. Так, при 20 °С давление насыщенного пара воды равно

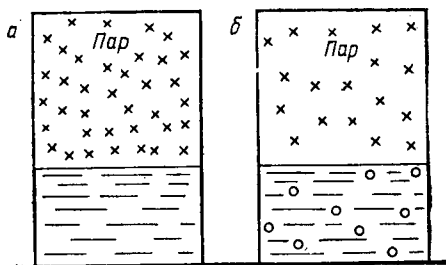


Рис. 25. Схема процесса испарения чистого растворителя (а) и растворителя из раствора (б)

2,32 кПа, этанола 5,85 кПа. С повышением температуры давление насыщенного пара увеличивается.

При растворении небольшого количества какого-либо нелетучего вещества* в данном растворителе снижается концентрация молекул растворителя и, следовательно, уменьшается число молекул растворителя, вылетающих с поверхности жидкости в единицу времени. В этом случае равновесие между жидкостью и насыщенным паром устанавливается при более низком давлении по сравнению с давлением пара над чистым растворителем (рис. 25).

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

Чем больше концентрация раствора, т. е. чем меньше молекул растворителя содержится в единице объема, тем меньше давление насыщенного пара. Следовательно, давление насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально молярной доле растворителя A :

$$p_A = kN_A,$$

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

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

$$p_A = p_A^0 N_A. \quad (\text{III.7})$$

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

Согласно уравнению (III.7) давление насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению его над чистым растворителем, умноженному на молярную долю растворителя. Этот закон называется законом Рауля*. Уравнение (III.7) можно представить в другом виде. Молярную долю растворенного вещества В обозначим N_B , тогда $N_A + N_B = 1$ и $N_A = 1 - N_B$. Подставляя это выражение в уравнение (III.7), получим

$$p_A = p_A^0 (1 - N_B) \quad \text{или} \quad p_A^0 - p_A = p_A^0 N_B.$$

Разделив последнее равенство на p_A^0 , получим

$$(p_A^0 - p_A)/p_A^0 = N_B. \quad (\text{III.8})$$

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

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

Задача

В 100 г воды растворено 68,4 г сахарозы. Определите давление пара растворителя над раствором при 20 °С, если давление пара воды при этой температуре равно $p_A^0 = 2,32$ кПа. Молярная масса воды $M_A = 18$ кг/кмоль, сахарозы $M_B = 342$ кг/кмоль.

Решение. Вычисляем молярную долю воды N_A в растворе сахарозы по уравнению (III.4):

$$N_A = n_A / (n_A + n_B).$$

Для этого находим количество воды n_A и количество сахарозы n_B в растворе:

$$n_A = m_A / M_A = 0,1 / 18 = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль},$$

$$n_B = m_B / M_B = 68,4 \cdot 10^{-3} / 342 = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}.$$

Отсюда $N_A = 5,55 \cdot 10^{-3} / (0,2 \cdot 10^{-3} + 5,55 \cdot 10^{-3}) = 0,965$. По уравнению (III.7) определяем давление паров воды над раствором сахарозы:

$$p_A = p_A^0 N_A = 2,32 \cdot 0,965 = 2,24 \text{ кПа}.$$

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

§ 12. ТЕМПЕРАТУРА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И КИПЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

В отличие от чистой жидкости раствор при охлаждении не замерзает целиком при постоянной температуре. При определенной температуре из раствора начинают выделяться кристаллы растворителя и, по мере охлаждения, количество их растет и наконец, весь раствор закристаллизовывается. *Температурой кристаллизации (замерзания) раствора* считают температуру, при которой начинается образование кристаллов.

При кристаллизации растворов кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором и давление пара над кристаллами растворителя и давление пара над раствором должно быть одинаково.

На рис. 26 представлена фазовая диаграмма воды, которая дополнена кривой $O'B'$, характеризующей давление пара воды над раствором нелетучего вещества. Эта кривая располагается ниже кривой OB — кривой давления насыщенного пара чистой воды (см. закон Рауля). В точке O' давление пара льда равно давлению пара над раствором. Температура, соответствующая этой точке, будет температурой замерзания раствора ($T_{\text{зам}}$).

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

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{зам}} m. \quad (\text{III.9})$$

Если принять $m=1$, то $\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{зам}}$. Следовательно, коэффициент $K_{\text{зам}}$ равен понижению температуры

замерзания раствора, в котором на 1 моль растворенного вещества приходится 1 кг растворителя. Для каждого растворителя этот коэф-

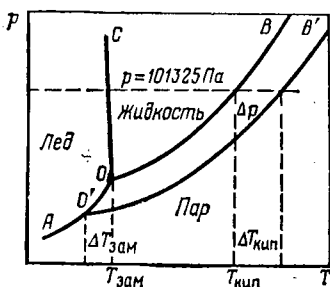


Рис. 26. Взаимосвязь между температурой и давлением пара при равновесии фаз в воде и в растворе

фициент постоянен и не зависит от природы растворенного вещества. Его называют *криоскопической постоянной* (от греч. «криос» — холод). Криоскопическая постоянная воды $K_{H_2O} = 1,86$.

Как известно, любая жидкость кипит при такой температуре, при которой давление ее насыщенного пара равно внешнему давлению. Если на рис. 26 провести прямую, соответствующую атмосферному давлению, то точки пересечения ее с кривыми $ОВ$ и $О'В'$ будут соответствовать температурам кипения растворителя и раствора.

Раствор кипит при температуре более высокой, чем чистый растворитель. С увеличением концентрации раствора температура кипения повышается. Повышение температуры кипения прямо пропорционально его моляльности

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

Коэффициент $K_{\text{кип}}$ — *эбулиоскопическая постоянная* (от лат. «эбулио» — вскипать). Эбулиоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Одномоляльный раствор любого неэлектролита в воде при нормальном атмосферном давлении будет кипеть при $100,513^\circ\text{C}$, т. е. эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,513.

На измерении понижения температуры замерзания или повышения температуры кипения основан один из методов определения относительной молекулярной массы. Уравнения (III.9) и (III.10) можно написать в общем виде

$$\Delta T = K m.$$

Моляльность раствора m вычисляют по формуле

$$m = \frac{g}{ML} \cdot 1000,$$

где g — масса растворенного вещества, г; L — масса растворителя, г; M — молекулярная масса растворенного вещества.

Тогда

$$\Delta T = \frac{Kg}{ML} \cdot 1000 \quad \text{или} \quad M = \frac{Kg}{\Delta TL} \cdot 1000. \quad (\text{III.11})$$

Таким образом, по уравнению (III.11) можно вычислить относительную молекулярную массу раство-

ренного вещества, если известно понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора определенной концентрации.

Благодаря тому, что температура замерзания растворов ниже, чем температура замерзания индивидуальных жидкостей, растворы используют в качестве хладоносителей — жидкостей, которые охлаждают до низких температур и подают по трубам к месту потребления холода. Для этих целей применяют растворы хлорида натрия, хлорида кальция, этиленгликоля, но они вызывают коррозию труб. Более удобны водные растворы пропиленгликоля, их температура замерзания ниже -50°C и они не обладают коррозионной активностью.

Такие биологические жидкости, как молоко и кровь, являющиеся многокомпонентными растворами, замерзают при температуре ниже 0°C . Температура замерзания нормального коровьего молока находится в пределах $-0,54$ — $-0,58^{\circ}\text{C}$. Отклонение от этой температуры указывает на разбавление молока водой.

Задачи

1. Водный раствор замерзает при $271,5\text{ K}$. Определите температуру кипения этого раствора, если криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные для воды равны $1,86$ и $0,513$ соответственно.

Решение. Находим понижение температуры замерзания раствора:

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

Используя уравнение (III.9) определяем моляльность раствора

$$m = \Delta T_{\text{зам}} / K_{\text{зам}} = 1,5 / 1,86 = 0,806.$$

По уравнению (III.10) определяем

$$\Delta T_{\text{кип}} = m K_{\text{кип}} = 0,513 \cdot 0,806 = 0,414\text{ K}.$$

Отсюда температура кипения раствора будет равна

$$T_{\text{кип}} = 373 + 0,414 = 373,414\text{ K} \text{ или } 100,414^{\circ}\text{C}.$$

2. В 100 г бензола растворено $0,853\text{ г}$ нафталина. Температура замерзания бензола $5,42^{\circ}\text{C}$, раствора нафталина в бензоле $5,08^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая постоянная бензола $K_{\text{зам}} = 5,10$. Определите молярную массу нафталина.

Решение. Молярную массу нафталина рассчитываем по уравнению (III.11)

$$M = \frac{Kg}{\Delta T L} \cdot 1000; \quad \Delta T = 5,42 - 5,08 = 0,34 \text{ K};$$

$$M = \frac{5,10 \cdot 0,853}{0,34 \cdot 100} \cdot 1000 = 128 \text{ г/моль.}$$

3. Определите, сколько глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ надо прибавить к 0,5 л воды, чтобы температура замерзания полученного раствора составила -6°C .

Решение. Массу глицерина вычисляем, используя уравнение (III.11):

$$g = \frac{M \Delta T L}{K \cdot 1000}; \quad g = \frac{92 \cdot 6 \cdot 500}{1,86 \cdot 1000} = 148,4 \text{ г.}$$

§ 13*. ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД РАСТВОРАМИ НЕОГРАНИЧЕННО СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Если оба компонента раствора — достаточно летучие жидкости, то давление насыщенного пара над раствором равно сумме парциальных давлений пара каждого компонента. Для идеальных растворов давление насыщенного пара любого из компонентов над раствором пропорционально его молярной доле [см. уравнение (III.7)]. На диаграмме давление пара — состав (рис. 27) для идеального раствора, состоящего из компонентов А и В, зависимость парциальных давлений от состава раствора выражается прямыми p_A и p_B . Каждая из этих прямых описывается соответствующим уравнением закона Рауля:

$$p_A = p_A^0 N_A; \quad p_B = p_B^0 N_B, \quad (\text{III.12})$$

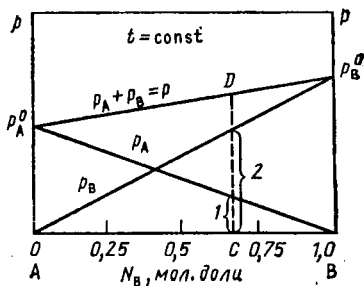
где p_A^0 и p_B^0 — давление насыщенного пара соответственно компонентов А и В при данной температуре; N_A и N_B — молярная доля соответственно компонентов А и В в смеси.

Пар над смесью также состоит из компонентов А и В. Давление этого пара, например для смеси, состав которой отвечает точке С, равно сумме давлений пара А (отрезок 1) и пара В (отрезок 2). На рис. 27 этому суммарному давлению соответствует точка D.

Выражение зависимости насыщенного давления пара, равновесного с раствором, от состава жидкой смеси можно получить, складывая уравнения (III.12):

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

Рис. 27. Зависимость парциальных p_A и p_B и общего давления p насыщенного пара над идеальным бинарным раствором от его состава



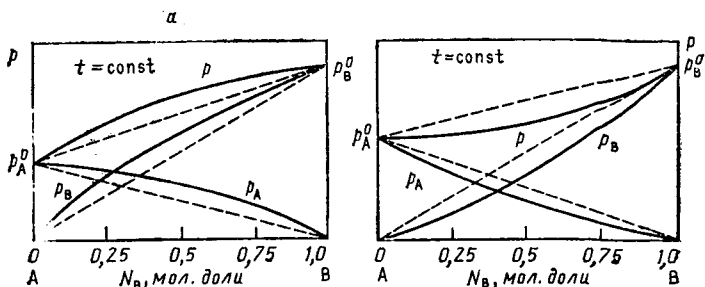


Рис. 28. Зависимость парциальных и общего давлений пара реального бинарного раствора от состава с положительным (а) и отрицательным (б) отклонением от закона Рауля

Так как $N_A = 1 - N_B$, то $p = p_A^0(1 - N_B) + p_B^0 N_B$. Преобразуя последнее выражение, получаем

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

В уравнении (III.13) p_A^0 и p_B^0 — постоянные величины для данной температуры, переменными являются только суммарное давление пара p и молярная доля компонента N_B . Если при суммировании исходных уравнений (III.12) вместо N_B подставить $1 - N_A$, то получается уравнение зависимости p от N_A , подобное линейному уравнению (III.13).

Для реальных растворов закон Рауля не всегда выполняется и парциальные давления паров компонентов могут быть больше или меньше, чем вычисленные по закону Рауля (рис. 28, а, б). Соответственно суммарное давление пара в зависимости от состава изменяется не прямо пропорционально, а по более сложному закону. В первом случае говорят о *положительном отклонении* от закона Рауля, а во втором — об *отрицательном отклонении*.

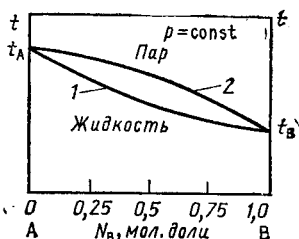
Растворами с положительным отклонением от закона Рауля являются системы ацетон — этанол, бензол — ацетон, вода — метанол. К растворам с отрицательным отклонением от закона Рауля относятся растворы вода — хлорид водорода, вода — азотная кислота, хлороформ — ацетон. Растворов, к которым точно применим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

§ 14*. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ РАСТВОРОВ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

Жидкости, у которых при одной и той же температуре давления насыщенного пара различны, кипят при разных температурах. Более летучая жидкость с большим давлением пара кипит при более низкой температуре; менее летучая жидкость с меньшим давлением пара кипит при более высокой температуре. В смеси жидкостей А и В (рис. 27) А имеет более высокую температуру

Рис. 29. Диаграмма температура кипения — состав для смеси двух жидкостей А и В:

1 — кривая температура кипения; 2 — кривая состава пара



кипения, а В кипит при более низкой температуре. Температура кипения смеси, даже для идеальных растворов, в зависимости от состава изменяется не по прямой, а по некоторой кривой (рис. 29, кривая 1). Это связано с тем, что давления p_A^0 и p_B^0 , входящие в уравнение (III.13), с повышением температуры увеличиваются не в одинаковой степени, поэтому суммарное давление паров p изменяется не прямо пропорционально температуре.

На диаграмме температура кипения — состав кроме кривой, связывающей температуру кипения с составом раствора, проводят и вторую кривую (2), показывающую зависимость состава насыщенного пара от температуры кипения. Этими кривыми на диаграмме ограничиваются три области.

Как было указано в § 13, насыщенный пар раствора, оба компонента которого летучи, также содержит эти компоненты, однако пар по составу отличается от равновесной с ним жидкости: в нем больше того компонента, который кипит при более низкой температуре.

На рис. 29 кривая 2 характеризует состав насыщенного пара. При температурах, лежащих в области выше кривой 2, компоненты смеси находятся в состоянии пара, ниже кривой 1 — в жидком состоянии. Область, заключенная между кривыми 1 и 2, отвечает гетерогенному равновесию жидкость — пар. Взаимное расположение кривых 1 и 2 на диаграмме температура кипения — состав (см. рис. 29) соответствует первому закону Коновалова*, по которому пар по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью обогащен тем компонентом, прибавление которого к жидкости снижает ее температуру кипения.

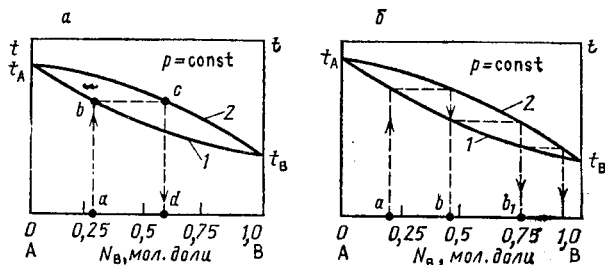


Рис. 30. Схема, поясняющая ход процесса простой (а) и фракционной (б) перегонки

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

На различии составов равновесных жидкостей и пара основан метод разделения растворов на компоненты, называемый перегонкой.

Используя диаграммы температура кипения — состав, рассмотрим ход процесса простой и дробной перегонки. Предположим, что состав первоначально взятой жидкости определяется точкой a (рис. 30, a), т. е. в ней значительно больше компонента А. Если эту жидкость довести до кипения, то она закипит при температуре, соответствующей точке b . Равновесный с кипящей жидкостью пар будет иметь ту же температуру. Состав его находят, проводя изотерму до пересечения с кривой 2 — точка c . Если этот пар сконденсировать, то полученный конденсат будет содержать значительно больше летучего компонента В (точка d), чем первоначально взятая жидкость. Естественно, что по мере удаления из кипящей жидкости преимущественно компонента В, она будет обогащаться высококипящим компонентом А, на диаграмме точка a постепенно будет смещаться к точке А.

Для выделения более летучего компонента можно применять фракционную, или дробную перегонку (рис. 30, b). Пусть точка a соответствует составу исходной жидкости. При ее кипении образуется пар, конденсацией которого получается первая фракция состава b . Если ее довести до кипения, то пар, а, следовательно, и второй конденсат по составу будет отвечать точке b_1 . Повторяя многократно этот процесс, можно получить практически чистый компонент В. Фракционная перегонка, связанная с отбором отдельных фракций и с последующей повторной их перегонкой, — сложный и трудоемкий процесс; поэтому в промышленности проводят фракционную перегонку непрерывным методом. Такая перегонка называется *ректификацией*.

§ 15*. АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ

Для некоторых растворов с положительным или отрицательным отклонением от закона Рауля кривые изменения давления пара от состава раствора имеют резко выраженный максимум или минимум (рис. 31). Максимум на кривой давление пара — состав раствора соответствует смеси с низкой температурой кипения, а минимум — отвечает смеси с наиболее высокой температурой кипения.

Установлено, что точки максимума или минимума на кривых давления пара (или температур кипения) отвечают растворам,

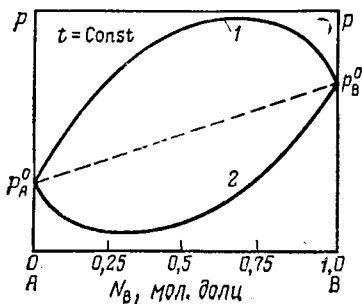


Рис. 31. Диаграмма давление пара — состав раствора при положительном отклонении от закона Рауля с максимумом давления (1) и при отрицательном отклонении с минимумом давления (2)

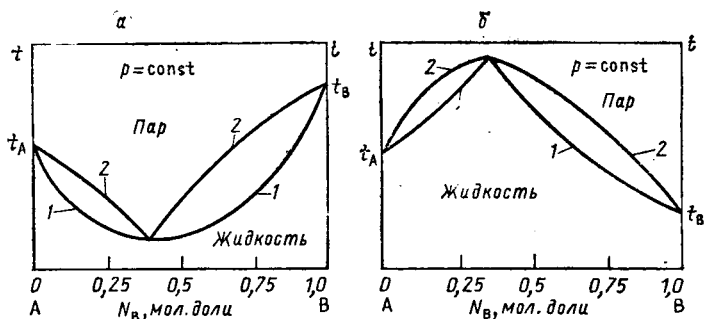


Рис. 32. Диаграммы температура кипения — состав раствора с минимумом (а) и максимумом (б) температуры кипения:

1 — кривая температур кипения; 2 — кривая состава пара

состав которых одинаков с составом равновесного с ними пара (второй закон Коновалова).

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

На рис. 32 даны диаграммы температуры кипения — состав раствора с минимумом и максимумом температур кипения. Кривая 1 определяет температуру кипения раствора, кривая 2 — состав пара. В точках минимума и максимума эти кривые сливаются. Это означает, что при кипении растворов, состав которых отвечает точке минимума или максимума, пар имеет такой же состав, и эти растворы кипят при постоянной температуре.

К азеотропным растворам с минимумом температуры кипения относится смесь этанола с водой с содержанием воды 4,43%, которая кипит при 78,15 °С (температура кипения чистого спирта 78,35 °С, воды — 100 °С). Азеотропным раствором с максимумом температуры кипения является водный 68%-ный раствор азотной кислоты. Его температура кипения 120,5 °С; температура кипения 100%-ной азотной кислоты 86 °С.

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

Вопросы для повторения

1. Чем отличается гомогенная система от гетерогенной?
2. Что называется фазой, компонентом, числом степеней свободы?

3. Что характеризует фазовая диаграмма?
4. Какая зависимость между температурой плавления и давлением наиболее типична для большинства веществ?
5. Что называется раствором?
6. Как объяснить понижение растворимости газа с повышением температуры?
7. Чем заканчивается взаимное растворение ограниченно смешивающихся жидкостей при температуре ниже критической температуры растворения?
8. На чем основана экстракция вещества из раствора?
9. Чем можно объяснить, что растворение некоторых твердых веществ сопровождается выделением теплоты?
10. Какой может быть тепловой эффект при растворении жидкости в жидкости?
11. От чего зависит осмотическое давление раствора?
12. Как определить молярную долю вещества, если известны молярные доли двух других веществ раствора?
13. Чем объяснить, что море не замерзает тогда, когда реки, впадающие в него, уже замерзли?
14. Как можно определить молярную массу растворенного вещества? Какие величины надо знать или найти из опыта?
15. Как изменяется состав жидкой фазы при замерзании раствора?

ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

§ 1. СКОРОСТЬ И КОНСТАНТА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

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

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

Скорость химических процессов можно регулировать, изменяя условия их протекания. В некоторых

случаях желательно интенсифицировать процесс, т. е. увеличить скорость реакции, чтобы получить за единицу времени большее количество нужного продукта. Иногда требуется уменьшить скорость химической реакции, например, замедлить процесс окисления жиров в пищевых продуктах. Все эти задачи можно решать, применяя законы химической кинетики.

Скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. При расчете скорости реакции можно рассматривать одно из исходных веществ, концентрация которого во времени уменьшается, или один из продуктов реакции, концентрация которого в ходе реакции возрастает. Если изменение концентрации относить к бесконечно малому промежутку времени, то производная концентрации по времени покажет истинную скорость реакции в данный момент:

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

Поскольку скорость реакции всегда положительна, а изменение концентрации исходных веществ отрицательно (так как их концентрация уменьшается), то в правой части уравнения (IV.1) ставят знак минус. Для продуктов реакции изменение концентрации и производная положительны [знак плюс в уравнении (IV.1)].

Одним из основных факторов, определяющих скорость химических реакций, является концентрация реагирующих веществ. Это объясняется тем, что для взаимодействия между молекулами необходимо их столкновение, поэтому чем выше концентрация реагирующих веществ, тем больше молекул находится в единице объема и тем чаще они сталкиваются друг с другом. Зависимость скорости наиболее простых химических реакций от концентрации определяется законом действия масс, по которому скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степени, равной стехиометрическому коэффициенту, стоящему перед формулой вещества в уравнении реакции. Например, для реакции окисления оксида азота ско-

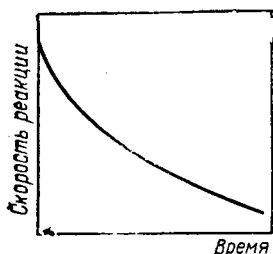


Рис. 33. Изменение скорости реакции во времени

рость может быть вычислена по следующему уравнению:
 $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2; \quad v = kc^2_{\text{NO}} c_{\text{O}_2}.$

В общем виде выражение скорости может быть вычислено веществами А и В записывается так:

$$v = kc^n_A c^m_B, \quad (\text{IV.2})$$

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

Коэффициент пропорциональности k в уравнении (IV.2) называется *константой скорости*. Если принять $c_A = c_B = 1$, то $v = k$, т. е. константа скорости реакции численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Константа скорости определяется природой реагирующих веществ и зависит от тех же факторов, что и скорость химической реакции, кроме концентрации.

По мере протекания химических реакций скорость их обычно уменьшается, так как исходные вещества расходуются и их концентрация снижается (рис. 33). Константа же скорости независимо от изменения концентрации остается постоянной.

Задачи

1. Определите, во сколько раз изменится скорость реакции



если давление будет увеличено в два раза.

Решение. Для реакции между газами произведение концентраций можно заменить произведением парциальных давлений, так как давление газа пропорционально его концентрации. Поэтому уравнение (IV.2) можно представить в виде

$$v = k' p^n_A p^m_B.$$

Для данной реакции скорость определяется уравнением:

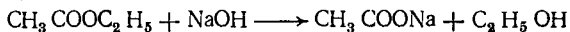
$$v_1 = k' p^2_{\text{NO}} p^2_{\text{H}_2}.$$

При увеличении давления в два раза скорость будет равна:

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

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

2. При некоторой температуре реакция омыления эфира



заканчивается за 2 ч. Рассчитайте, сколько времени потребуется для протекания реакции, если реакционную смесь разбавить водой в 5 раз.

Решение. Согласно уравнению (IV.2) для данной реакции запишем

$$v_1 = k c_{\text{эф}} c_{\text{щ}}.$$

После разбавления скорость реакции будет равна:

$$v_2 = k (c_{\text{эф}}/5) \cdot c_{\text{щ}}/5 = 1/25 k c_{\text{эф}} c_{\text{щ}}.$$

Отсюда $v_1/v_2=25$, т. е. скорость реакции уменьшится при разбавлении реакционной смеси в 25 раз. Значит, для окончания реакции потребуется $2 \cdot 25=50$ ч.

§ 2. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

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

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

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

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

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

Таким образом, увеличение температуры в арифметической прогрессии приводит к увеличению скорости реакции в геометрической прогрессии.

Правило Вант-Гоффа приближенное и может применяться к реакциям, протекающим при температурах от 0 до 300°C и в небольшом температурном интервале. С повышением температуры температурный коэффициент скорости реакции уменьшается, приближаясь к единице.

Более точная зависимость скорости химической реакции (константы скорости) от температуры экспериментально установлена Аррениусом*

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

где A и B — постоянные для данной реакции.

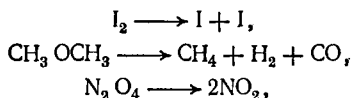
Влияние температуры на скорость биохимических процессов имеет более сложный характер. С повышением температуры скорость этих процессов также увеличивается, но до определенного температурного предела, выше которого скорость процесса резко уменьшается.

§ 3*. КИНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В химической кинетике все реакции классифицируются по двум кинетическим признакам: по молекулярности и по порядку реакции.

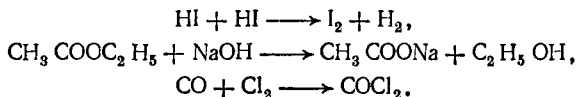
Молекулярность реакции определяется числом молекул, участвующих в элементарном акте химического взаимодействия. Известны моно-, би- и тримолекулярные реакции.

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



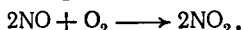
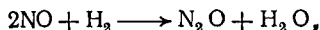
а также процессы, связанные с внутримолекулярными перегруппировками (изомеризация).

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

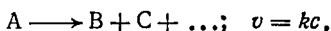


* Аррениус Сванте Август (1859—1927), шведский физикохимик, Лауреат Нобелевской премии (1903 г.).

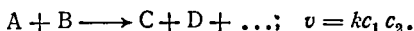
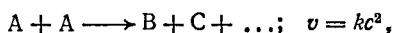
К тримолекулярным относятся реакции, у которых в элементарном акте сталкиваются три молекулы:



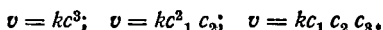
Каждому типу реакции соответствует определенная зависимость ее скорости v от концентрации реагирующих веществ c — *кинетическое уравнение реакции*. Для мономолекулярной реакции кинетическое уравнение имеет вид:



Для бимолекулярных реакций кинетические уравнения записываются в виде:



Кинетические уравнения тримолекулярных реакций могут выражаться соотношениями:

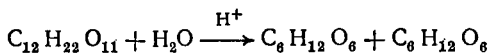


По виду уравнения зависимости скорости от концентрации различают порядок химической реакции. *Порядок реакции* равен сумме показателей степеней концентраций в кинетическом уравнении.

Скорость реакции первого порядка пропорциональна концентрации в первой степени. Для реакций второго и третьего порядков скорость зависит от концентрации во второй и третьей степени соответственно. Такая формальная классификация реакций по порядку допускает возможность реакций нулевого порядка, скорость которых постоянна во времени, а также реакций дробных порядков.

Для простых по механизму реакций молекулярность и порядок совпадают, но очень часто порядок реакции не соответствует ее молекулярности. Это объясняется тем, что большинство реакций представляет собой совокупность последовательно или параллельно протекающих элементарных процессов.

Несовпадение молекулярности и порядка реакции может быть вызвано большим избытком одного из реагентов. Например, при инверсии сахарозы в разбавленном водном растворе HCl



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

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

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

$$v = k_1 c_{\text{сах}}.$$

Полученное кинетическое уравнение относится к реакции первого порядка, следовательно, инверсию сахарозы можно рассматривать как реакцию первого порядка, хотя в соответствии с кинетическим механизмом она бимолекулярна.

§ 4*. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Константу скорости реакции различных порядков можно определить интегрированием соответствующих кинетических уравнений.

Кинетическое уравнение реакции первого порядка имеет вид:

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

где c — концентрация вещества в момент времени τ .

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

$$-d(a - x)/d\tau = dx/d\tau = k_1 (a - x) \quad \text{или} \quad k_1 d\tau = dx/(a - x).$$

Интегрируя последнее уравнение, получим

$$k_1 \int d\tau = \int dx/(a - x); \quad k_1 \tau = -\ln(a - x) + C.$$

Для определения постоянной интегрирования C в уравнение подставим параметры начала реакции, т. е. $\tau = 0$ и $x = 0$. Тогда найдем $C = \ln a$. Подставив значение постоянной в приведенное выше уравнение, получим:

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

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

Для реакции второго порядка кинетическое уравнение имеет вид:

$$dx/d\tau = k_2 (a - x)(b - x) \quad \text{или} \quad \text{при } a = b \quad dx/d\tau = k_2 (a - x)^2,$$

где a и b — начальные концентрации реагирующих веществ. Разделяя переменные и интегрируя последнее уравнение, получим

$$k_2 \int d\tau = \int \frac{dx}{(a - x)^2}, \quad \text{откуда} \quad k_2 \tau = \frac{1}{a - x} + C.$$

При $\tau = 0$ и $x = 0$ константа $C = -1/a$. Подставляя это значение константы C в приведенное выше уравнение, найдем:

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

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

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

Из приведенных уравнений для k_2 следует, что если концентрация выражена в моль/л, а время в секундах, то единицей константы скорости бимолекулярной реакции будет л/(моль·с). По-

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

Значение константы скорости и порядок реакции определяют экспериментально следующим образом. Из смеси реагирующих веществ, начальная концентрация которых известна, через некоторые промежутки времени отбирают пробы и в них определяют концентрацию не вступившего в реакцию вещества. Полученные данные подставляют в уравнение для констант скоростей реакции первого, второго и третьего порядка и устанавливают, в каком из них константа будет иметь постоянное значение. Это постоянное значение и будет константой скорости данной реакции. Знание порядка и константы скорости реакции позволяет определить оптимальное время проведения реакции.

Задача

Сахароза в 0,5 М растворе хлороводородной кислоты за 20 мин гидролизуеться на 50%. Определите время, необходимое для гидролиза сахарозы на 75 и 90%.

Решение. Реакция гидролиза сахарозы первого порядка, поэтому константа ее скорости выражается уравнением (IV.5):

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} \quad \text{или} \quad k_1 = \frac{2,3}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}.$$

Константа скорости реакции первого порядка не зависит от способа выражения концентрации. Если изменение концентрации сахарозы x равно 50, 75 и 90%, то начальную концентрацию сахарозы a примем за 100%.

Вычисляем константу скорости реакции:

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

Определяем время, необходимое для гидролиза сахарозы на 75 и 90%:

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

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

§ 5. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Химическое взаимодействие между молекулами возможно только при их столкновении, поэтому скорость химической реакции должна определяться числом столкновений реагирующих молекул в единицу времени. Для любой реагирующей системы это число столкновений так велико, что если бы каждое столкновение приводило к химическому взаимодействию, реакции заканчивались бы за очень короткий про-

межуток времени. Несовпадение фактически наблюдаемой скорости химических реакций с теоретической, соответствующей числу столкновений, дает основание считать, что не всякое столкновение между молекулами реагирующих веществ может сопровождаться химическим взаимодействием.

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

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

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

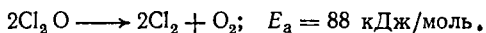
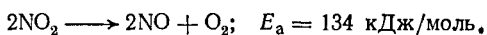
$$N_{\text{акт}} = N_0 e^{-E_a/RT} \quad \text{или} \quad \ln N_{\text{акт}} = \ln N_0 - E_a/RT, \quad (\text{IV.7})$$

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

В ходе химической реакции число активных молекул уменьшается, но в результате столкновений молекул реагирующих веществ происходит перераспределение энергии. Поэтому доля активных молекул $N_{\text{акт}}/N_0$ непрерывно восстанавливается и реакция не прекращается.

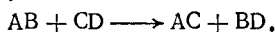
При повышении температуры число активных молекул увеличивается, число столкновений между ними также увеличивается, а, следовательно, возрастает и скорость химической реакции.

Энергия активации химических реакций обычно составляет от 50 до 300 кДж/моль. Если энергия активации мала, то число активных молекул велико и скорость такой реакции будет большой. К таким реакциям относятся, например:



При больших значениях энергии активации число активных молекул меньше и скорость реакции будет очень невелика. Примером такой реакции является синтез аммиака, энергия активации этой реакции равна 327 кДж/моль. При обычных условиях она идет крайне медленно.

Предположим, что реакция протекает между двухатомными молекулами по схеме:



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



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

Рис. 34 иллюстрирует изменение энергии в ходе реакции. Точка *I* на оси ординат соответствует энергии молекул исходных веществ AB и CD , точка *II* — энергии молекул продуктов реакции AC и BD . В данном случае энергия молекул продуктов реакции меньше, чем у исходных веществ, система переходит с более высокого энергетического уровня на более низкий, т. е. реакция является экзотермической. Разность уровней энергии начального и конечного со-

стояний реакционной системы равна тепловому эффекту химической реакции ΔH .

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

Для вычисления энергии активации можно воспользоваться уравнением (IV.7), записав его в следующем виде:

$$Z_{\text{акт}} = Z_0 e^{-E_a/RT}, \quad (\text{IV.8})$$

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

Так как число столкновений активных молекул определяет скорость химической реакции, уравнение (IV.8) можно представить так:

$$v = v_0 e^{-E_a/RT} \quad \text{или} \quad k = k_0 e^{-E_a/RT}, \quad (\text{IV.9})$$

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

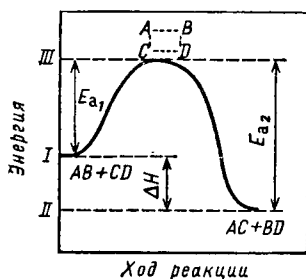


Рис. 34. Изменение энергии системы в ходе реакции

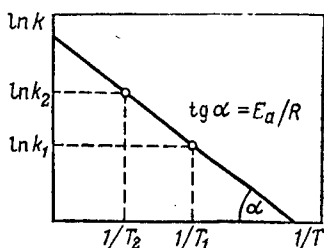


Рис. 35. Графическое определение энергии активации

Прологарифмируем уравнение (IV.9):

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

и обозначив $\ln k_0$ через постоянную B , получим:

$$\ln k = B - E_a/RT. \quad (\text{IV.10})$$

Сравнивая уравнение (IV.10), полученное на основании молекулярно-кинетической теории, с эмпирическим уравнением Аррениуса (IV.4), можно сделать вывод об их идентичности.

Соотношение (IV.10) представляет собой уравнение прямой в координатах $\ln k$ и $1/T$ (рис. 35). Тангенс угла наклона прямой равен E_a/R , откуда легко определить E_a . Для построения прямой достаточно знать два значения константы скорости k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2 .

Подобный расчет энергии активации можно провести и аналитически. Для двух различных температур можно записать:

$$\ln k_1 = B - E_a/RT_1; \quad \ln k_2 = B - E_a/RT_2.$$

Вычитая одно уравнение из другого, получим

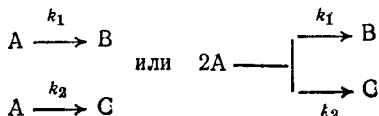
$$\begin{aligned} \ln \frac{k_1}{k_2} &= \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{или} \\ \lg \frac{k_1}{k_2} &= \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

Из уравнения (IV.11) нетрудно найти значение энергии активации.

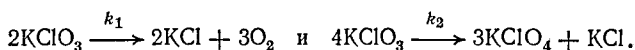
§ 6*. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Большинство реальных химических процессов представляет собой совокупность нескольких простых химических реакций, связанных между собой. К таким сложным реакциям относятся параллельные, обратимые, последовательные и сопряженные реакции.

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



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



Для каждой из реакций можно написать свое кинетическое уравнение

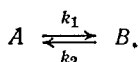
$$dx_1/d\tau = k_1(a - x); \quad dx_2/d\tau = k_2(a - x).$$

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

$$dx/d\tau = (k_1 + k_2)(a - x). \quad (\text{IV.12})$$

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

К *обратимым реакциям* относятся такие, которые идут как в прямом, так и в обратном направлениях. Уравнение этих реакций в общем виде можно записать так:



Скорость обратимой реакции равна разности скоростей прямой и обратной реакций $v = v_1 - v_2$. Скорости прямой реакции v_1 (уменьшение концентрации a вещества А) и обратной реакции v_2 (увеличение концентрации b вещества В) определяются уравнениями:

$$v_1 = k_1(a - x); \quad v_2 = k_2(b + x).$$

Тогда, общая скорость процесса в любой данный момент будет равна:

$$v = k_1(a - x) - k_2(b + x). \quad (\text{IV.13})$$

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

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

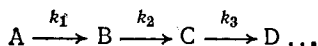
Константы скоростей k_1 и k_2 , определяемые природой веществ А и В, могут иметь разные значения и, следовательно, концентрации исходных и полученных веществ в состоянии равновесия не будут одинаковыми.

Из этого равенства получим

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

Отношение k_1/k_2 называется *константой равновесия*.

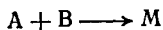
Последовательные реакции проходят в несколько следующих друг за другом реакций — промежуточных стадий:



Каждая из этих стадий представляет собой моно- или бимолекулярную реакцию, в результате которой образуются промежуточные вещества. К последовательным реакциям относятся, например гидролиз эфиров и полисахаридов, термический крекинг углеводов.

Скорость последовательной реакции определяется наиболее медленно идущей стадией.

Сопряженными реакциями называются реакции вида



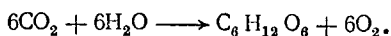
Характерная особенность сопряженных реакций заключается в том, что если первая реакция может идти самостоятельно, то вторая идет только совместно с первой. Без первой реакции не идет и вторая. Так, например, иодоводородная кислота не окисляется таким сильным окислителем, как пероксид водорода, вместе же с сульфатом железа(II), который легко окисляется пероксидом водорода, будет окисляться и иодоводородная кислота. Таким образом, реакция окисления сульфата железа индуцирует окисление иодоводородной кислоты. Общим веществом А для обеих рассмотренных реакций является пероксид водорода (актор), сульфат железа (вещество В) служит индуктором.

§ 7. ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Реакции, протекающие под действием света, называются *фотохимическими*. К фотохимическим процессам относится большое число различных реакций. Например, на свету смесь газов водорода и фтора взрывается, аммиак разлагается на азот и водород, под действием ультрафиолетового излучения образуется озон из молекулярного кислорода. Фотохимические реакции лежат в основе фотографических процессов, отбеливающего действия кислородсодержащих соединений хлора, люминесценции. Под действием ультрафиолетовых лучей солнечного света в коже человека синтезируется необходимый витамин D, обладающий антирахитичной активностью. Синтетический витамин D получают в промышленности, также используя фотохимическую реакцию. Под действием света может изменяться качество пищевых продуктов, так, в молоке уменьшается содержание витаминов (кроме витамина D), молочный жир окисляется, молоко приобретает неприятный привкус.

Важнейшим фотохимическим процессом является протекающий в зеленых растениях фотосинтез — образование углеводов и других органических соединений из диоксида углерода и воды под действием

энергии солнечного света, поглощаемого зеленым пигментом растений — хлорофиллом:



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

Фотохимическое действие света заключается в том, что атомы или молекулы реагирующих веществ, поглощая световые кванты — фотоны, возбуждаются. Энергия фотона E связана с частотой его излучения ν соотношением:

$$E = h\nu,$$

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

Отсюда следует, что большей энергией и высокой химической активностью обладают световые лучи с большей частотой, т. е. с меньшей длиной волны. В видимом свете наиболее активны фиолетовые лучи, наименее активна красная часть спектра.

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

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

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

** Эйнштейн Альберт (1879—1955), крупнейший физик, лауреат Нобелевской премии (1921).

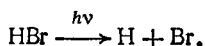
Экспериментальная проверка закона фотохимической эквивалентности показала, что иногда число прореагировавших молекул не равно числу поглощенных квантов. Поэтому для кинетической характеристики фотохимических реакций введено понятие *квантового выхода*. Квантовым выходом фотохимической реакции γ называется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

$$\gamma = N/n.$$

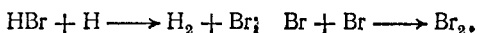
По закону фотохимической эквивалентности квантовый выход должен равняться единице, но встречаются реакции, у которых он или меньше, или больше единицы.

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

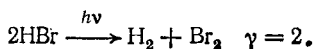
Квантовый выход больше единицы может быть обусловлен тем, что превращения, вызванные поглощением молекулой кванта света, приводят к образованию активных частиц, которые вступают во вторичные «темновые» реакции. Например, при фотохимическом разложении бромоводорода первичный процесс сводится к диссоциации его на атомы:



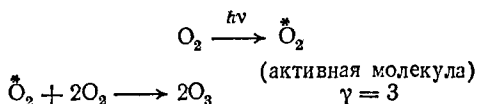
Затем идут вторичные реакции:



Общая схема процесса:



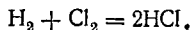
Реакцию образования озона из кислорода можно представить в виде следующих процессов:



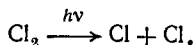
Таким образом, отклонения от закона фотохимической эквивалентности вызываются вторичными процессами. Первичные же превращения, непосредственно связанные с поглощением света, хорошо описываются законом Эйнштейна.

§ 8. ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ

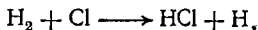
Как уже отмечалось в гл. IV, § 1, основной закон химической кинетики — закон действия масс — применим только к относительно простым одностадийным реакциям, в которых молекулы получаемых веществ образуются в результате столкновений и взаимодействия молекул исходных веществ. Однако известны реакции, протекающие более сложным путем. Примером такой реакции является синтез хлороводорода под действием света:



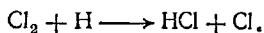
Если облучить на очень короткое время газовую смесь водорода и хлора, то произойдет взрывная реакция и образуется хлороводород. Эта реакция протекает по многостадийной схеме. На первой стадии под действием кванта света молекула хлора распадается на два атома (фотодиссоциация).



Образующиеся атомы хлора реагируют с молекулами водорода с выделением атома водорода

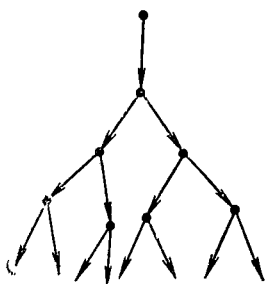


который в свою очередь вступает в реакцию с одной из молекул хлора



Таким образом, осуществляется цепь последовательно повторяющихся реакций, каждая из которых

Рис. 36. Схема лавинообразного развития разветвленной цепной реакции



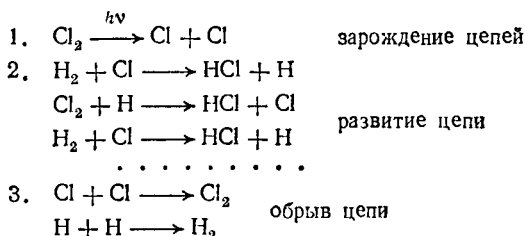
приводит к образованию активной частицы: атома водорода и атома хлора. Реакции такого типа получили название *цепных*.

Если в результате элементарной реакции образуется не одна, а несколько активных частиц, то цепной процесс будет разветвленным (рис. 36). Число активных частиц лавинообразно увеличивается и в начальный период времени быстро возрастает скорость реакции.

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

Во всякой цепной реакции следует различать три стадии:

1) зарождение цепи — стадия, на которой под каким-либо воздействием в реакционной системе появляются активные частицы; 2) развитие цепей; 3) обрыв цепей. В рассмотренной выше цепной реакции синтеза хлороводорода эти стадии включают следующие процессы:



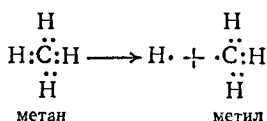
Взаимодействие атомов с образованием молекул (Cl_2 , H_2) — рекомбинация атомов — приводит к исчез-

* Семенов Николай Николаевич (1896—1986), советский физик и химик, академик, Герой Социалистического Труда, лауреат Государственной премии СССР и Нобелевской премии.

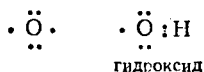
** Хиншельвуд Сирил Норман (1897—1967), английский физико-химик, лауреат Нобелевской премии (1956).

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

В рассмотренной цепной реакции синтеза хлороводорода активными частицами являются свободные атомы. В более сложных цепных реакциях активными частицами могут быть и свободные радикалы. Под *радикалом* понимают активную частицу (атом или группа атомов) с неспаренным электроном, которая обычно получается из молекулы при отщеплении от нее атома или группы атомов. Например, в метане атом углерода связан с атомами водорода четырьмя парами электронов. При отрыве от молекулы метана одного атома водорода образуется радикал — метил с одним неспаренным электроном (в принципе и атом водорода можно рассматривать как радикал):

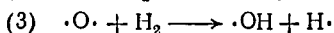
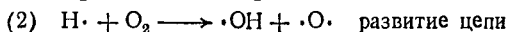
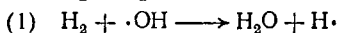
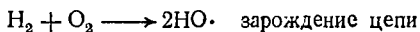


Радикалом можно считать и атом кислорода, у него два неспаренных электрона; существует радикал — гидроксид:



Принято в химической формуле радикала указывать точкой только неспаренный электрон, например, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{NH}_2$, $\cdot\text{O}\cdot$.

Помимо приведенной выше реакции взаимодействия хлора и водорода через образование радикалов протекает процесс окисления водорода кислородом:



В этой цепной реакции вместе с радикалами $\text{H}\cdot$ и $\cdot\text{OH}$ в ходе процесса (2) образуется бирадикал $\cdot\text{O}\cdot$ с двумя неспаренными электронами. Он взаимодействует с молекулой H_2 [процесс (3)], в результате появляются два радикала $\cdot\text{OH}$ и $\text{H}\cdot$, которые далее реагируют с молекулами кислорода и водорода, т. е. цепь будет разветвленной.

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

К цепным разветвленным реакциям относится и процесс окисления жиров кислородом воздуха. В начальный период окисления в жире происходят малозаметные изменения. Этот период принято называть индукционным. По окончании индукционного периода скорость окисления жира резко возрастает. В результате в жире накапливаются разнообразные продукты: гидроксикислоты, низкомолекулярные кислоты, ангидриды кислот, альдегиды и т. п. В жире появляются вещества, в том числе летучие, обладающие неприятным вкусом и запахом.

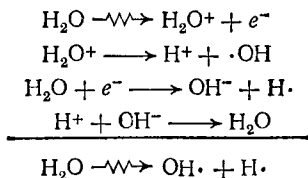
§ 9. РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Раздел физической химии, в котором изучаются химические процессы, идущие под действием излучений высокой энергии — радиационно-химические реакции, называется *радиационной химией*.

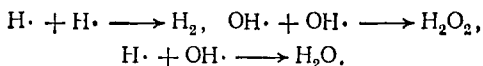
К излучениям высоких энергий относятся прежде всего рентгеновские лучи и γ -лучи. Радиационно-химические реакции вызывают также нейтроны, элект-

роны, положительно и отрицательно заряженные ионы. При взаимодействии излучений больших энергий с веществом происходит образование ионов и свободных радикалов. Это так называемые первичные продукты взаимодействия. В дальнейшем они претерпевают последующие превращения.

Одной из самых простых радиационно-химических реакций является радиолиз воды. *Радиолиз* — это химическое разложение вещества под действием ионизирующих излучений. Под действием ионизирующего излучения молекула воды подвергается следующим первичным превращениям:



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



В биологических объектах возникающие при облучении радикалы $\text{H}\cdot$ и $\text{OH}\cdot$ могут реагировать с ферментами и белками. Эти процессы приводят к изменению многих функций организма.

В настоящее время радиационно-химические реакции используются в химической промышленности в производстве различных полимеров и некоторых других химических продуктов, в медицине при лечении ряда заболеваний. В пищевой промышленности перспективным является использование радиоактивного излучения, главным образом β - и γ -лучей, для стерилизации, пастеризации и дезинсекции пищевых продуктов пищевого сырья, для задержания прорастания картофеля при его хранении.

§ 10. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ

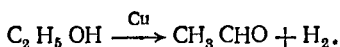
Катализ можно определить как изменение скорости химической реакции под влиянием веществ — *катализаторов*, которые, участвуя в процессе, в результате

сами остаются неизменными по химическому составу и количеству.

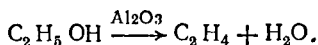
Если скорость реакции в присутствии катализатора увеличивается, то катализ считается положительным; если скорость реакции уменьшается, то катализ отрицательный. Обычно положительный катализ называют просто катализом. Катализатор, замедляющий скорость химической реакции, обычно называют *ингибитором*. Как правило, катализаторы не смещают химического равновесия, а в одинаковой степени изменяют скорость прямой и обратной реакций. Катализаторы могут ускорить или замедлить наступление равновесия, но не влияют на его состояние, т. е. не изменяют константу равновесия.

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

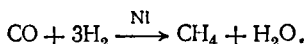
Катализаторы отличаются избирательностью действия — специфичностью, т. е. данный катализатор влияет на определенный вид реакции. Так, при пропускании паров этанола при $300-400^{\circ}\text{C}$ над катализатором — медью или никелем — идет реакция дегидрирования спирта с образованием ацетальдегида:



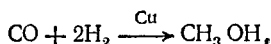
Если в качестве катализатора взять оксид алюминия, то происходит дегидратация спирта с образованием этилена:



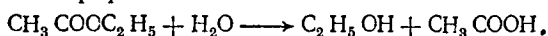
В смеси оксида углерода с водородом на катализаторе — никеле при $240-260^{\circ}\text{C}$ образуется метан:



При участии в качестве катализатора меди в этой реакционной системе синтезируется метанол:



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



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

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

При *гетерогенном* катализе катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах. Обычно реагирующие вещества находятся в жидком или газообразном состоянии, а катализатором является твердое тело, при этом реакция протекает на границе двух фаз, т. е. на поверхности твердого катализатора. Гетерогенный катализ лежит в основе многих практически важных промышленных процессов. Например, стадия окисления аммиака на поверхности платино-родиевого катализатора в производстве азотной кислоты — типичный гетерогенный катализ. К гетерогенному катализу относится и гидрирование жидких масел на металлическом никеле или его оксиде при получении твердых жиров.

Каталитическое действие может оказывать конструкционный материал технологической аппаратуры. Так, например, медь катализирует окисление аскорбиновой кислоты, поэтому оборудование для переработки плодов и овощей нельзя изготавливать из меди или ее сплавов.

Как было указано выше, ингибиторы замедляют реакцию. В том случае, если ингибитор тормозит

процесс окисления, его называют *антиокислителем*, или *антиоксидантом*. Антиокислители широко применяют для стабилизации крекинг-бензинов и смазочных масел, предохранения от старения полимерных материалов и эластомеров (каучуков).

В пищевой промышленности антиокислители используют для предотвращения окислительной порчи жиров и жиросодержащих продуктов и увеличения сроков их хранения. В состав ряда животных и растительных жиров входят природные антиокислители. Наиболее активными из них являются токоферолы (витамины группы Е). Антиокислительным действием обладают также производные пирокатехина, танины. При производстве и очистке жиров эти антиокислители могут частично удаляться, что резко снижает стойкость пищевых жиров к окислению. Животные жиры, как правило, очень бедны токоферолами и поэтому дополнительное введение в них токоферолов резко повышает стойкость животных жиров к прогорканию.

Обычно при производстве пищевых концентратов их компоненты подвергают тепловой обработке, после которой жиры легко прогорают. Добавление к ним антиоксидантов позволяет значительно увеличить сроки их хранения.

Синтезирован ряд веществ, обладающих антиокислительным действием. К таким веществам относятся производные фенолов — бутоксианизол и бутокситолуол, и эфиры галловой кислоты — этилгаллат и пропилгаллат. Эти антиокислители, введенные в жиры в малых количествах (0,01% к массе жира), резко замедляет процесс прогоркания. Фенолы и их производные в достаточно больших количествах содержатся в древесном дыме и в копильной жидкости, получаемой из продуктов сухой перегонки древесины. Этим и объясняется стойкость против прогоркания и бактериальной порчи копченых пищевых продуктов.

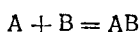
Некоторые смеси антиокислителей, природных или синтетических, оказываются более активными, чем каждый антиокислитель в отдельности. Явление, заключающееся в том, что суммарное действие смеси веществ превышает действие каждого отдельного компонента, называется *синергизмом*. Синергетиче-

ским действием обладает и ряд веществ, не относящихся к антиокислителям. Например, лимонная и аскорбиновая кислоты в значительной степени повышают активность антиокислителей, т. е. являются синергистами.

§ 11. ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Как указано выше, при гомогенном катализе реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе. Действие катализатора заключается в том, что он с исходными веществами образует нестойкие промежуточные соединения. Промежуточные соединения некоторых каталитических реакций можно выделить и определить их состав, иногда это очень нестойкие соединения и обнаружить их присутствие удастся только специальными методами, например, спектрофотометрическими.

Гомогенную реакцию

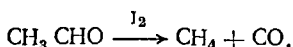


в присутствии катализатора К можно представить как процесс, протекающий по следующим стадиям:

- 1) $A + K = AK$ (промежуточное соединение),
- 2) $AK + B = AB + K$.

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

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



Эта реакция протекает в две стадии:

- 1) $CH_3CHO + I_2 \longrightarrow CH_3I + HI + CO$,
- 2) $CH_3I + HI \longrightarrow CH_4 + I_2$.

В ходе данного процесса катализатор образует два промежуточных соединения, которые затем взаимодействуют друг с другом, регенерируя катализатор.

Многие реакции, протекающие в растворах, катализируются действием ионов H^+ и OH^- . К таким реакциям относятся этерификация, гидролиз сложных эфиров, в том числе и жиров, инверсия сахарозы. Ионы металлов катализируют реакции окисления, полимеризации, гидролиза. Известно, например, что окисление пищевых жиров значительно ускоряется под действием ионов меди, железа, марганца. Достаточно присутствия в 1 кг жира 10^{-7} г меди или 10^{-6} г железа, чтобы его стойкость к окислению снизилась более чем наполовину.

§ 12. ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

При гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности катализатора. Отсюда следует, что площадь поверхностного слоя катализатора и его строение определяют активность катализатора. Для увеличения площади поверхностного слоя катализатору обычно придают пористую структуру или наносят его тончайшим слоем на какое-либо химически нейтральное вещество, имеющее пористую структуру (пемзу, асбест и др.). Катализаторы второго типа называются нанесенными, а вещества, на которые они наносятся, — носителями, или подкладками.

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

В настоящее время не существует достаточно ясных представлений о природе активных центров катализатора. По некоторым данным активными центрами могут быть физические неоднородности на поверхности катализатора (границы, ребра, пики), атомы которых обладают ненасыщенными валентностями

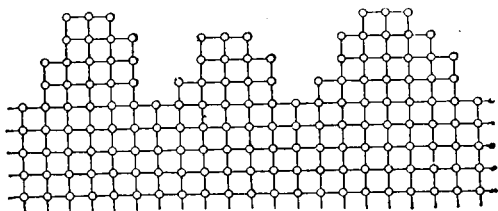


Рис. 37. Профиль поверхности катализатора

(рис. 37). Благодаря этому они могут образовывать неустойчивые поверхностные промежуточные соединения с веществами жидкой или газовой фазы, т. е. на этих участках поверхности идет химическая реакция.

Наличие активных центров на поверхности катализатора подтверждается высокой чувствительностью катализатора к действию каталитических ядов. *Каталитическими ядами* называются вещества, которые, присутствуя в реагирующей смеси в очень малых количествах, снижают или полностью подавляют активность катализатора. Например, активность никелевого катализатора, применяемого при гидрировании жидких масел для получения твердого жира, резко снижается, если в водороде присутствует незначительная примесь оксида углерода. Такое действие очень малых количеств каталитического яда объясняется тем, что его молекулы покрывают не всю поверхность катализатора, а оседают (адсорбируются) только на активных центрах, блокируют их и выводят из участия в реакции. Так как активные центры занимают небольшую часть поверхности, то для их «отравления» достаточно немного молекул каталитического яда.

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

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

На активность, а также избирательность нанесенных катализаторов влияет природа носителя. Один и тот же катализатор, нанесенный на разные носители, катализирует реакции разных типов. По теории, предложенной Н. И. Кобозевым*, это объясня-

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

ется различным строением активных центров катализатора в зависимости от природы носителя и строения его поверхности.

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

§ 13*. МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ТЕОРИЯ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

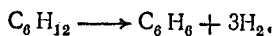
Разработано несколько теорий гетерогенного катализа, в основе которых лежит представление об адсорбции молекул реагирующего вещества на активных центрах катализатора и образовании на поверхности промежуточных соединений. Одна из теорий гетерогенного катализа предложена А. А. Баландиным* (1929 г.). Основные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

1) Активный центр катализатора состоит из нескольких адсорбционных центров (атомов). 2) Адсорбционные центры расположены на поверхности в определенном порядке. 3) Порядок в расположении адсорбционных центров соответствует геометрическому строению молекулы, претерпевающей превращение на поверхности катализатора (принцип геометрического соответствия). 4) При адсорбции реагирующей молекулы на активном центре

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

она деформируется, происходит перераспределение внутримолекулярных связей, что приводит к образованию новых молекул — продуктов реакции.

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



Плоская молекула циклогексана, представляющая собой шестичленный цикл, может адсорбироваться на активном центре катализатора только в том случае, если адсорбционные центры (атомы металла) образуют правильный треугольник, размеры которого соответствуют размеру молекулы циклогексана (атомы металла 1, 2, 3 на рис. 38). Для того, чтобы деформировать молекулу и оторвать шесть атомов водорода, необходимо еще три адсорбционных центра (4, 5, 6). Таким образом, чтобы на металлическом катализаторе могла протекать реакция дегидрирования циклогексана, активный центр катализатора должен включать шесть атомов металла, расстояния между которыми и валентные углы соответствуют этим же параметрам молекулы циклогексана (принцип геометрического соответствия). Такое расположение атомов активного центра возможно только у металлов с определенным строением кристаллической решетки. Для рассматриваемой реакции катализаторами могут быть платина и никель, у которых расстояния между атомами в кристаллической решетке невелики — 0,277 и 0,248 нм соответственно. Металлы с аналогично построенной кристаллической решеткой, но с большими расстояниями между атомами, например, Ag (0,288 нм) или Pb (0,350 нм), каталитически неактивны.

Для других веществ и типов реакций активные центры могут состоять из двух, трех и т. д. атомов. Подобные активные центры были названы дуплетами, триплетами, квадруплетами, а в общем случае — мультиплетами. Отсюда эта теория получила название мультиплетной теории катализа.

Мультиплетная теория катализа, используя принцип геометрического соответствия строения активного центра со строением

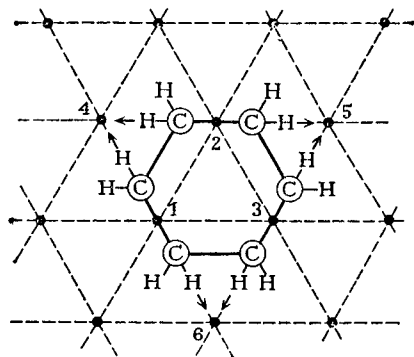


Рис. 38. Схема, объясняющая механизм реакции дегидрирования циклогексана на платиновом катализаторе

реагирующей молекулы, позволяет решать вопросы, связанные с подбором катализатора для химических реакций.

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

§ 14. ФЕРМЕНТАТИВНЫЙ КАТАЛИЗ

Биологические катализаторы, являющиеся продуктами деятельности живых организмов и ускоряющие биохимические процессы, называются *ферментами*. Принято разделять ферменты на простые и сложные, или однокомпонентные и двухкомпонентные. Простые ферменты состоят только из белка, сложные — из белка и небелковой части, которую называют коферментом.

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

По сравнению с неорганическими катализаторами ферменты обладают значительно большей специфичностью действия. Некоторые ферменты катализируют превращение практически только одного какого-либо вещества. Например, фермент глюкозооксидаза, получаемый из плесневых грибов различных видов, специфически окисляет β -D-глюкозу до глюконовой кислоты и почти не действует на другие моносахариды. Многие ферменты действуют только на определенный вид химической связи. Например, фермент пепсин гидролизует пептидные связи в молекулах белка, образованные только ароматическими аминокислотами. Наименьшую специфичность обнаруживают ферменты, которые катализируют определенные группы реакций. Так, например, ферменты,

называемые липазами, катализируют гидролиз любых сложных эфиров, включая и жиры.

Ферменты значительно более чувствительны к внешним условиям и их изменению, чем неорганические катализаторы. Они проявляют свою активность в строго определенном интервале значений рН среды; изменение рН сразу же вызывает уменьшение активности фермента. Очень чувствительны ферменты и к изменению температуры. Для каждого вида ферментов существует определенная оптимальная температура, при которой он проявляет максимальную активность. Обычно она лежит в пределах 40—60°C. Повышение температуры выше 70—80°C может привести к полной инактивации фермента вследствие денатурации белка. Неорганические катализаторы активны при температурах в несколько сот градусов Цельсия.

Ферментативные процессы (ферментативный катализ) лежат в основе жизнедеятельности всех организмов. В химические функции живых клеток входит разложение и синтез белков, жиров, углеводов и других очень сложных веществ. Благодаря высокой специфичности и активности ферментов за короткое время и при сравнительно низких температурах в живом организме образуются необходимые для жизнедеятельности соединения.

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

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

амилолитические ферментные препараты бактериального или грибного (плесневого) происхождения.

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

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

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

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

Благодаря развитию в последние годы промышленности микробиологического синтеза ферменты стали более доступны. Это позволяет применять их не только в пищевой промышленности. Ферменты, катализирующие реакции расщепления водой белков, жиров и углеводов, в очень небольших количествах вводят в синтетические моющие средства, предназначенные для стирки.

Вопросы для повторения

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

ГЛАВА V

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

§ 1. ПРЕДМЕТ ЭЛЕКТРОХИМИИ

Электрохимия — раздел физической химии, в котором изучаются закономерности взаимных превращений химической и электрической форм энергии. В химических реакциях, идущих под действием электрического тока, — *электролизе*, электрическая энергия превращается в химическую. В гальванических элементах электрическая энергия вырабатывается в результате протекания химических реакций. Все эти процессы идут в растворах или расплавах электролитов и связаны с изменением состояния ионов. Поэтому в электрохимии изучаются свойства растворов электролитов, ионные равновесия, электродные процессы.

Электрохимические процессы имеют большое практическое значение. Так, теоретические законы электрохимии лежат в основе методов получения хлора, щелочей, ряда цветных и редких металлов, они реализуются также в процессах гальванотехники, при работе химических источников тока. В науке и технике широко используются электрохимические методы контроля и анализа: потенциометрия, кондуктометрия, полярография, кулонометрия и т. д.

§ 2. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитами называют вещества, растворы или расплавы которых обладают ионной проводимостью. По сравнению с металлами, проявляющими электронную проводимость и являющимися проводниками первого рода, электролиты относят к проводникам второго рода. Типичные проводники второго рода — это растворы кислот и оснований, расплавы и растворы солей.

Первое объяснение механизма электропроводимости растворов дал Т. Гротгус* (1805 г.). Согласно представлениям Гротгуса в электрическом поле молекулы распадаются на положительные и отрицательные частицы, которые притягиваются соответствующими электродами. Впоследствии Фарадей (1832 г.) назвал эти заряженные частицы ионами.

В отличие от теории Гротгуса теория электролитической диссоциации Аррениуса (1887 г.) предполагает, что *диссоциация* (расщепление) молекул солей, кислот и оснований на ионы происходит при их растворении. Диссоциация — обратимый процесс и в растворе устанавливается динамическое равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. Дополняя теорию электролитической диссоциации, И. А. Каблуков** (1891 г.) доказал, что ионы в растворе могут вступать во взаимодействие с молекулами воды, образуя гидраты. Гидратация ионов препятствует обратному соединению ионов в молекулы.

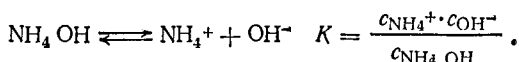
Для характеристики состояния электролита в растворе пользуются такими величинами, как степень диссоциации и константа диссоциации.

* Гротгус Теодор (1785—1822), прибалтийский физик и химик.

** Каблуков Иван Алексеевич (1857—1942), советский физикохимик, почетный член АН СССР.

Степень диссоциации электролита равна отношению числа диссоциированных молекул к общему числу молекул в растворе. При разбавлении раствора она увеличивается и при полной диссоциации равна единице или 100%.

Константа диссоциации равна отношению произведения концентрации ионов электролита к концентрации недиссоциированных его молекул. Например, для равновесия



Степень α и константа K диссоциации разбавленных растворов связаны уравнением:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}, \quad (\text{V.1})$$

где c — концентрация электролита.

Теория электролитической диссоциации позволила объяснить, почему растворы кислот, солей и оснований не подчиняются закону Вант-Гоффа (см. гл. III, § 9). Осмотическое давление растворов, так же как и давление газов (см. гл. I, § 3), зависит от числа частиц в единице объема. Если осмотическое давление раствора электролита, определяемое экспериментально, больше, чем вычисленное по уравнению Вант-Гоффа, то, значит, число частиц в единице объема этого раствора больше, чем это следует из его молярной концентрации. Увеличение числа частиц возможно только при диссоциации части молекул на ионы. Аррениус показал, что степень диссоциации α связана с изотоническим коэффициентом i (см. гл. III, § 9) уравнением

$$\alpha = (i - 1)/(n - 1),$$

где n — число ионов, на которые диссоциирует одна молекула.

Теория диссоциации дала научные объяснения и многим другим явлениям и понятиям. Исходя из теории Аррениуса, можно рассматривать и обосновывать механизм протекания ионных реакций, действие буферных растворов, ступенчатую диссоциацию, электропроводимость растворов, принцип действия индикаторов, гидролиз солей, а также понятия «кис-

лота», «основание». Однако при всей научной ценности этой теории она не свободна от недостатков. Экспериментальная проверка теории электролитической диссоциации показала, что она не применима к растворам многих электролитов, которые были названы сильными электролитами. Электролиты, для которых выводы теории Аррениуса подтверждаются экспериментальными данными, относят к слабым электролитам. Такое деление электролитов условно, так как эти состояния электролита зависят от природы растворителя. Например, хлорид натрия в воде ведет себя как сильный электролит, а в ацетоне проявляет свойства слабого электролита.

В воде свойства сильных электролитов проявляют большинство солей, щелочи и многие неорганические кислоты.

Дальнейшие исследования привели к разработке теории растворов сильных электролитов, в основе которой лежат два следующих положения: 1) сильные электролиты в растворах любых концентраций находятся только в виде ионов; 2) ионы в растворе электростатически взаимодействуют друг с другом.

Первое положение подтверждается тем, что в твердом состоянии электролиты, как правило, имеют ионные кристаллические решетки и при растворении таких веществ растворитель отделяет друг от друга уже имеющиеся в кристалле ионы.

Электростатическое взаимодействие ионов (притяжение разноименных ионов и отталкивание одноименных) влияет на характер их распределения в растворах, особенно в концентрированных. При высокой концентрации раствора расстояние между ионами невелико и силы взаимодействия большие. Это приводит к тому, что каждый ион стремится окружить себя ионами противоположного знака, т. е. проявляется тенденция к упорядоченному распределению ионов. Стремлению к определенному порядку противодействует хаотичное тепловое движение ионов.

Междуионное притяжение и отталкивание сказывается на свойствах раствора: осмотическом давлении, понижении температуры замерзания, электропроводности, реакционной способности ионов. Это объясняется тем, что благодаря электростатическому

взаимодействию число ионов в растворе становится как бы меньше числа, соответствующего их концентрации при полной диссоциации молекул. Уменьшенная по сравнению с расчетной концентрация ионов — эффективная концентрация — получила название *активности*. Активность и моляльность связаны уравнением

$$a = \gamma m, \quad (V.2)$$

где a — активность; γ — коэффициент активности; m — моляльность раствора. Количественный состав раствора может быть выражен и другими способами (см. гл. II, § 3), но для растворов электролитов их состав обычно выражают в моляльности.

Для бесконечно разбавленных растворов $\gamma=1$, при увеличении концентрации силы взаимодействия между ионами возрастают, а коэффициент активности уменьшается. Активность разных ионов электролита неодинакова, поэтому под активностью электролита подразумевают среднюю активность его ионов, соответственно пользуются понятием среднего коэффициента активности.

Важной характеристикой раствора сильного электролита, учитывающей межйонное взаимодействие, является *ионная сила*. Ионная сила I сильных электролитов определяется как полусумма произведений моляльности всех ионов в растворе m_i на квадрат их зарядового числа z_i :

$$I = 1/2 \sum m_i z_i^2. \quad (V.3)$$

Эта формула может быть использована для расчета ионной силы раствора одного или нескольких электролитов.

По ионной силе можно определить средний коэффициент активности электролита:

$$-\lg \gamma = 0,51 z_+ z_- \sqrt{I}, \quad (V.4)$$

где z_+ и z_- — зарядовое число ионов (без учета знаков); 0,51 — константа для водных растворов при 25 °C.

В разбавленных растворах средний коэффициент активности данного электролита зависит только от ионной силы раствора и не зависит от вида других электролитов, находящихся в растворе (правило ионной силы). Это правило достаточно удовлетвори-

тельно выполняется при $I \leq 0,02$, но приближенно им можно пользоваться и для растворов с большей ионной силой.

Задачи

1. Вычислите ионную силу 0,002 *m* раствора AlCl_3 .

Решение. Для расчета ионной силы раствора используем формулу (V.3):

$$I = \frac{1}{2} (0,002 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,002 \cdot 1) = 0,012.$$

2. Определите средний коэффициент активности 0,001 *m* раствора K_2SO_4 .

Решение. По формуле (V.3) находим ионную силу раствора:

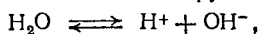
$$I = \frac{1}{2} (2 \cdot 0,001 \cdot 1 + 0,001 \cdot 2^2) = 0,003.$$

Коэффициент активности определяем по уравнению (V.4):

$$\lg \gamma = -0,51 \cdot 2 \cdot 1 \sqrt{0,003}; \quad \gamma = 0,879.$$

§ 3*. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ВОДЫ. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Вода является одним из самых распространенных растворителей; в какой-то степени она сама диссоциирует на ионы



Константа диссоциации воды выражается уравнением:

$$K = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} / a_{\text{H}_2\text{O}},$$

где a_{H^+} и a_{OH^-} — активность ионов водорода и гидроксид-ионов; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность недиссоциированных молекул воды. Для чистой воды или для разбавленных растворов активности могут быть заменены концентрациями, тогда

$$K = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} / c_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (\text{V.5})$$

Степень диссоциации воды мала ($1,8 \cdot 10^{-9}$ при 22 °C), поэтому концентрацию недиссоциированных молекул воды можно приравнять к общей концентрации воды и считать ее постоянной. Тогда уравнение (V.5) можно представить в следующем виде:

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K c_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{в}}. \quad (\text{V.6})$$

Величина $K_{\text{в}}$ называется ионным произведением воды; при 22 °C оно равно 10^{-14} .

В чистой воде (в нейтральной среде) концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов. Прибавление к воде кислоты увеличивает концентрацию ионов водорода и соответственно снижает концентрацию гидроксид-ионов. Произведение же их концентраций (точнее активностей) сохраняет постоянное значение, равное ионному произведению воды. Аналогично изменяется концентрация гидроксид-ионов и ионов водорода при введении оснований.

Строгая взаимосвязь между активностями ионов водорода и гидроксид-ионов в водных растворах позволяет применять для характеристики реакции среды только одну из этих величин, а именно, активность водородных ионов. Практически чаще пользуются не самой величиной a_{H^+} , а ее логарифмом, взятым с обратным знаком; эту величину называют водородным показателем и обозначают символом рН:

$$pH = -\lg a_{H^+}.$$

Для нейтральной среды $pH=7$, для кислых сред $pH<7$, для щелочных — $pH>7$.

§ 4*. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Разбавленные растворы сильных кислот и оснований при их дальнейшем разбавлении или при добавлении к ним кислоты (щелочи) легко изменяют значение рН. Однако на практике часто возникает необходимость иметь раствор с постоянным водородным показателем, не изменяющимся при добавлении к этому раствору кислоты или щелочи, а также при разбавлении его. Способность растворов сохранять определенное значение водородного показателя называется *буферным действием*, а растворы, обладающие буферным действием, принято называть *буферными растворами*.

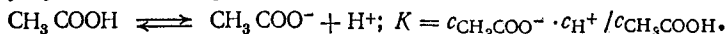
Буферные растворы обычно представляют собой смеси слабой кислоты или слабого основания с их солью. Например, буферное действие проявляют следующие смеси:

$CH_3COOH + CH_3COONa$ — ацетатный буферный раствор,

$H_2CO_3 + NaHCO_3$ — гидрокарбонатный буферный раствор,

$NH_4OH + NH_4Cl$ — аммиачный буферный раствор.

В качестве примера рассмотрим процессы, происходящие в ацетатном буферном растворе. Константа диссоциации слабой уксусной кислоты равна

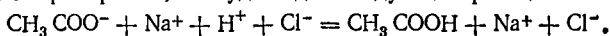


Ацетат натрия, являющийся сильным электролитом, в водном растворе диссоциирует полностью на ионы Na^+ и CH_3COO^- . При добавлении этой соли в раствор уксусной кислоты концентрация ионов CH_3COO^- увеличивается, в результате равновесие диссоциации уксусной кислоты смещается в сторону образования ее молекул и концентрация ионов H^+ уменьшается. В уравнении константы диссоциации без большой ошибки можно заменить концентрацию ионов CH_3COO^- на концентрацию соли, а концентрацию недиссоциированных молекул CH_3COOH на общую концентрацию кислоты:

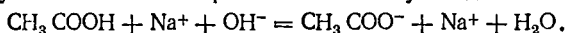
$$K = c_{соли} \cdot c_{H^+} / c_{кислоты}, \text{ откуда } c_{H^+} = K c_{кислоты} / c_{соли}.$$

Константа электролитической диссоциации K при данных условиях постоянна, поэтому концентрация ионов водорода c_{H^+} , а следовательно, и рН буферного раствора зависит только от соотношения концентраций кислоты и ее соли и не зависит от аб-

солютного значения этих концентраций. При разбавлении такого буферного раствора в одинаковой степени уменьшаются концентрация кислоты и концентрация соли, а значение сн^+ остается постоянным. Если прибавить к буферному раствору сильную кислоту, например HCl , то будет идти следующая реакция



В результате этой реакции сильная кислота заменяется эквивалентным количеством слабой кислоты и концентрация ионов водорода в буферном растворе увеличивается очень незначительно. При добавлении сильного основания, например NaOH , к буферному раствору гидроксид-ионы связываются с ионами водорода уксусной кислоты с образованием молекул воды:



В обоих случаях добавляемые к буферному раствору ионы H^+ и OH^- практически не влияют на концентрацию ионов водорода. Однако способность буферных растворов сохранять постоянное значение pH при добавлении к ним сильной кислоты или щелочи является ограниченной. Существует, естественно, предел буферного действия.

Буферным действием обладают практически все физиологические жидкости и это имеет чрезвычайно большое биологическое значение. Для человека очень важно буферное действие крови; изменение pH крови на несколько десятых приводит к серьезным нарушениям жизнедеятельности организма. Водородный показатель крови колеблется в пределах 7,3—7,4. В процессах обмена веществ в кровь может попасть большое количество органических кислот, однако pH крови остается всегда постоянным. Почвы и почвенные растворы также обладают определенной буферностью и это очень важно для развития растений и почвенных микроорганизмов. Буферность характерна и для клеточного сока растений.

Буферные растворы широко применяют при различных лабораторных исследованиях, особенно при изучении ферментов, активность действия которых сохраняется всегда в очень узком интервале значений pH .

§ 5. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электропроводность (электрическая проводимость) раствора электролита характеризует его способность проводить электрический ток. Она является величиной, обратной электрическому сопротивлению. В свою очередь сопротивление R зависит от длины проводника l , площади поперечного сечения S и удельного сопротивления ρ :

$$R = \rho l / S. \quad (\text{V.7})$$

Различают удельную и эквивалентную электропроводность растворов электролитов.

Удельной электропроводностью и называется электропроводность раствора электролита, заключенного между электродами площадью 1 см^2 каждый, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Удельная электропроводность измеряется в См/см (сименс на сантиметр; $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$).

С увеличением концентрации электролита, а следовательно и концентрации ионов, удельная электропроводность возрастает до некоторого предела. При достаточно большой концентрации уменьшается степень диссоциации (в растворах слабых электролитов), или возрастает влияние взаимного притяжения ионов (в растворах сильных электролитов), что приводит к уменьшению электропроводности (рис. 39).

Для характеристики электрической проводимости растворов электролитов чаще используют эквивалентную электропроводность. **Эквивалентной электропроводностью** λ называется электропроводность раствора, содержащего один эквивалент вещества и заключенного между электродами, расположенными на расстоянии 1 см (рис. 40). «Рабочая» площадь электродов A определяется объемом раствора. Единица эквивалентной электропроводности $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль экв.}$

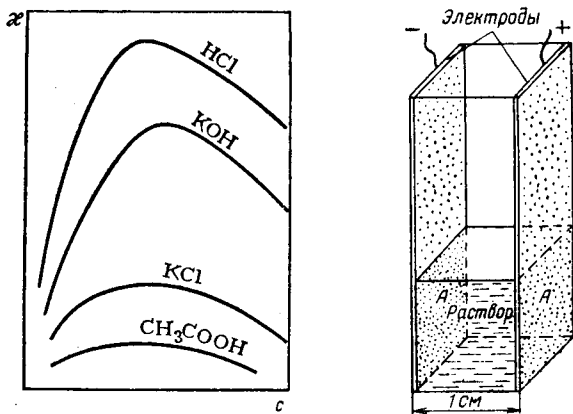


Рис. 39. Зависимость удельной электропроводности растворов от их концентрации

Рис. 40. Схема, поясняющая понятие эквивалентной электропроводности.

A — «рабочая» площадь электродов

Рис. 41. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов электролитов от степени разбавления

Между эквивалентной и удельной электропроводностью существует следующая зависимость:

$$\lambda = 1000 \kappa / c, \quad (V.8)$$

где c — эквивалентная концентрация раствора электролита, выраженная в моль экв/л.

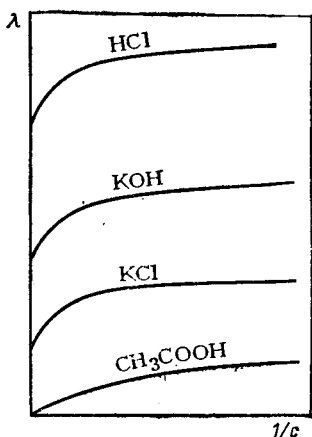
Эквивалентная электропроводность при разбавлении раствора (уменьшении концентрации) увеличивается, достигая при бесконечно большом разбавлении максимального и постоянного значения (рис. 41). Это значение является определенным для каждого электролита и называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении, обозначается λ_0 (или λ_∞).

В бесконечно разбавленном растворе достигается полная диссоциация молекул ($\alpha=1$) и взаимодействие между ионами отсутствует. Каждый из ионов движется независимо от других и эквивалентная электропроводность в таком случае может быть представлена как сумма электропроводностей ионов. Та часть эквивалентной электропроводности, которая приходится на ионы одного вида, называется *подвижностью иона*. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении раствора равна сумме подвижностей ионов:

$$\lambda_0 = l_a + l_k, \quad (V.9)$$

где l_a и l_k — подвижность аниона и катиона.

Это равенство называется *законом независимого движения ионов* или *законом Кольрауша**. Подвижности ионов выражаются в тех же единицах, что и эквивалентная электропроводность.



* Кольрауш Фридрих (1840—1910), немецкий физик, член Берлинской Академии наук.

Зная подвижность ионов, по закону Кольрауша можно вычислить эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении.

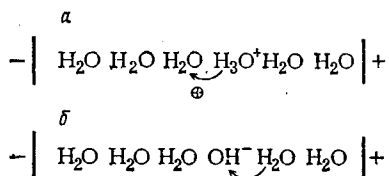


Рис. 42. Схема механизма электропроводности ионов H^+ (а) и OH^- (б)

Ниже приведены значения подвижности ионов ($\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль экв}$) в водных растворах при 18°C :

H^+	315,0	OH^-	171,0
Na^+	42,8	Cl^-	66,0
K^+	63,9	Br^-	68,0
NH_4^+	63,9	I^-	66,5
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	45,0	NO_3^-	62,3
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	50,7	CH_3COO^-	35,0
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	54,6	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$	68,4
$\frac{1}{2} \text{Cu}^{2+}$	45,3	$\frac{1}{2} \text{CO}_3^{2-}$	60,5
$\frac{1}{3} \text{Al}^{3+}$	63,0 (25°C)		

Подвижность многозарядных ионов относят к единице заряда.

Подвижность ионов пропорциональна скорости их движения в электрическом поле и поэтому зависит от размеров и степени гидратации ионов. Чем больше радиус иона и чем выше степень его гидратации, тем меньше подвижность.

Обращает на себя внимание высокая подвижность иона водорода и гидроксид-иона по сравнению с подвижностями всех других ионов. Это объясняется тем, что механизм перемещения этих ионов в воде отличается от механизма движения других ионов.

В водных растворах ион водорода находится в виде гидроксония H_3O^+ . В электрическом поле протон иона гидроксония переходит к ближайшей молекуле воды. Вновь образовавшийся ион гидроксония передает свой протон следующей молекуле воды (рис. 42). Аналогично перемещается протон в растворе от молекулы воды к гидроксид-иону. В обоих

случаях перенос электричества осуществляется не движением ионов, а в результате перескока протона от одной частицы к другой. Поскольку протон в молекуле воды связан прочнее, чем в H_3O^+ , то подвижность гидроксид-иона меньше, чем подвижность ионов водорода.

Измерение электропроводности. Электропроводность растворов измеряют с помощью специальных приборов — кондуктометров. В принципе все кондуктометры построены по схеме моста Уитстона для измерения электрического сопротивления, но с некоторыми изменениями, необходимыми для определения электропроводности растворов электролитов, в частности электропроводность растворов измеряют с помощью высокочастотного переменного тока. На рис. 43 показана схема кондуктометра, наиболее часто применяемая в лабораторной практике. Исследуемый раствор электролита наливают в стакан, куда помещают платиновые электроды. Перемещая подвижной контакт реохорда, находят такое его положение, при котором в цепи $ос$ не будет тока, что регистрируют с помощью нуль-индикатора (например, гальванометра или электронного осциллографа). Вместо нуль-индикатора можно применять радионаушники для фиксирования точки минимального звучания.

При отсутствии тока в цепи $ос$ будет справедливо соотношение:

$$R_0/R_x = R_{ac}/R_{bc}; \quad 1/R_x = R_{ac}/(R_0 \cdot R_{bc}).$$

Величина $1/R_x$, наблюдаемая при данных электродах, электропроводность раствора. Обычно электроды, применяемые на практике при кондуктометрических измерениях, не имеют тех размеров, которые

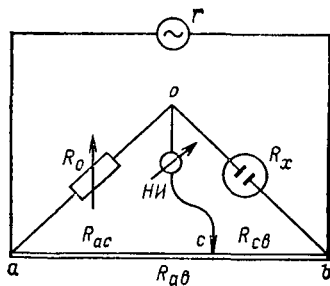


Рис. 43. Схема установки для измерения электропроводности растворов:

ab — реохрд; R_0 — известное сопротивление; R_x — неизвестное сопротивление (раствор электролита); $НИ$ — нуль-индикатор; G — генератор высокочастотного тока; c — подвижной контакт

необходимы для непосредственного определения удельной электропроводности. Для расчета удельной электропроводности по значению наблюдаемой электропроводности раствора удобно использовать простую зависимость:

$$\kappa = K/R_x, \quad (V.10)$$

где K — постоянная электродов, зависящая от площади электродов и расстояния между ними.

Постоянную K определяют по раствору, удельная электропроводность которого известна; обычно применяют растворы хлорида калия.

Задачи

1. Удельная электропроводность 4%-ного раствора серной кислоты составляет 0,1675 См/см. Плотность раствора равна 1025,5 кг/м³. Определите эквивалентную электропроводность.

Решение. Эквивалентную электропроводность раствора при известной его удельной электропроводности можно рассчитать по уравнению (V.8). Для этого необходимо определить эквивалентную концентрацию раствора (нормальность).

Заданная массовая концентрация раствора означает, что в 100 кг раствора содержится 4 кг H₂SO₄ и 96 кг H₂O. Вычисляем объем, занимаемый 100 кг раствора:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1,0255 \cdot 10^3} = 97,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Эквивалентная масса серной кислоты равна 49 кг/кмоль экв. Рассчитываем эквивалентную концентрацию раствора:

$$c = \frac{4}{49 \cdot 97,5 \cdot 10^{-3}} = 0,837 \text{ кмоль экв/м}^3 = 0,837 \text{ моль экв/л}.$$

Находим эквивалентную электропроводность по уравнению (V.8):

$$\lambda = \frac{1000 \cdot 0,1675}{0,837} = 200 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль экв}.$$

2. Вычислите эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении раствора LiBr, если известны значения этой величины для KBr, K₂SO₄, Li₂SO₄, соответственно равные 151,6; 153,5; 118,6 См·см²/моль экв при 298 К.

Решение. Исходя из соотношения (V.9), запишем

$$\lambda_{\text{KBr}} = l_{\text{K}^+} + l_{\text{Br}^-} = 151,6,$$

$$\lambda_{\text{K}_2\text{SO}_4} = l_{\text{K}^+} + \frac{1}{2} l_{\text{SO}_4^{2-}} = 153,5,$$

$$\lambda_{\text{Li}_2\text{SO}_4} = l_{\text{Li}^+} + \frac{1}{2} l_{\text{SO}_4^{2-}} = 118,6.$$

Эквивалентную электропроводность раствора LiBr можно вычислить, складывая первое и третье уравнения и вычитая из них второе:

$$l_{\text{Li}^+} + l_{\text{Br}^-} = 116,7, \text{ т. е. } \lambda_{\text{LiBr}} = 116,7 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль экв},$$

§ 6. КОНДУКТОМЕТРИЯ

На измерении электропроводности растворов основан кондуктометрический метод анализа (кондуктометрия). В аналитической химии большое применение имеет кондуктометрическое титрование. По этому методу точку эквивалентности фиксируют по резкому изменению электропроводности исследуемого раствора в ходе его титрования. Этот метод особенно удобен при титровании окрашенных или мутных растворов, в которых трудно заметить изменение окраски индикатора.

Рассмотрим пример титрования сильной кислоты HCl сильным основанием KOH :



При постепенном прибавлении раствора KOH к кислоте ионы H^+ в растворе заменяются менее подвижными ионами K^+ и электропроводность раствора уменьшается. В конечной точке титрования она наименьшая. При дальнейшем введении щелочи после завершения реакции нейтрализации в растворе начинают накапливаться ионы OH^- и электропроводность резко возрастает, так как ионы OH^- имеют большую подвижность. На практике раствор щелочи вводят в исследуемый раствор кислоты порциями, по несколько миллилитров, и после перемешивания раствора измеряют его электропроводность. По результатам анализа строят график зависимости электропроводности от объема прибавляемого раствора щелочи (рис. 44, а). Абсцисса точки пересечения двух прямых соответствует конечной точке титрования.

Другой вид имеет кривая кондуктометрического титрования слабой кислоты, например уксусной,

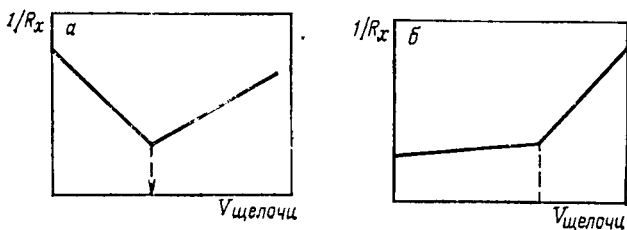


Рис. 44. Кривые кондуктометрического титрования сильной кислоты (а) и слабой кислоты (б) сильным основанием.

$1/R_x$ — электропроводность раствора

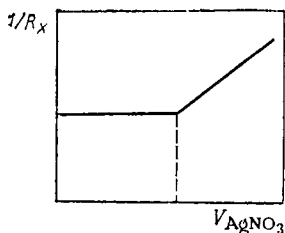
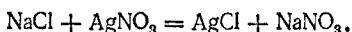


Рис. 45. Кривая кондуктометрического титрования раствора хлорида натрия раствором нитрата серебра

сильным основанием (рис. 44, б). Уксусная кислота в растворе в основном находится в виде молекул. При титровании ее раствором щелочи она переходит в соответствующую соль, которая является более сильным электролитом, поэтому электропроводность раствора несколько возрастает. При дальнейшем введении щелочи после нейтрализации кислоты электропроводность раствора возрастает более резко.

Кондуктометрическое титрование применяют также для определения концентрации растворов солей. Например, можно определить содержание в растворе хлорида натрия, титруя его раствором нитрата серебра:



Образующийся в результате реакции хлорид серебра выпадает в осадок, а так как подвижности ионов Cl^- и ионов NO_3^- близки, то замена одного иона другим мало влияет на электропроводность. После достижения точки эквивалентности, когда все ионы Cl^- будут удалены из раствора, последующее прибавление раствора AgNO_3 вызывает повышение общего содержания ионов в растворе и электропроводность раствора увеличится (рис. 45).

Методы анализа, основанные на измерении электропроводности, широко применяются для теххимического контроля в пищевых производствах, в том числе в сахарном производстве. Растворы сахарозы не проводят электрический ток и их электропроводность зависит от содержания в растворе других веществ, в частности, солей. На кондуктометрическом анализе солей основано определение золы в диффузионных соках, уваренных сиропах, сахарном песке и патоке.

Электропроводность сахарного сиропа после упаривания в вакуум-аппарате до содержания в нем 80—82% сухих веществ уменьшается в 3—4 раза,

так как вырастает его вязкость, а с увеличением вязкости уменьшается подвижность ионов. По изменению электропроводности осуществляется автоматический контроль процесса уваривания сахарных растворов в сахарной и кондитерской промышленности.

Кондуктометрический метод используется для определения влажности зерна. Определенное количество зерна помещают между двумя электродами и измеряют его электропроводность. Влажное зерно обладает высокой электропроводностью, чем меньше влаги в зерне, тем ниже его электропроводность. Для каждого вида зерна заранее определяют зависимость между содержанием влаги и электропроводностью. Метод очень удобен, позволяет быстро проводить анализ, но точность его не очень высока.

§ 7. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ — РАСТВОР

В гетерогенных системах, содержащих заряженные частицы, на границе раздела фаз неизбежно возникает разность электрических потенциалов. Так, на границе соприкосновения двух разнородных металлов возникает контактная разность потенциалов. Это явление впервые установил Вольта* (1800 г.). Разность потенциалов появляется за счет перехода электронов из одного металла в другой, в результате чего металлы приобретают разноименные заряды. Знак заряда металлов определяется работой выхода электронов, т. е. энергией, которая необходима для выделения электрона из металла. Из двух соприкасающихся металлов положительно заряжается тот, работа выхода электрона у которого меньше. Например, работа электрона для меди и железа соответственно равна $7,12 \cdot 10^{-19}$ и $7,90 \cdot 10^{-19}$ Дж. Так как работа выхода электрона у меди меньше, чем у железа, то при контакте этих металлов электроны переходят от меди к железу, в результате медь заряжается положительно, а железо — отрицательно.

Разность электрических потенциалов возникает и при контакте двух растворов электролитов, если они отличаются концентрацией или природой растворен-

* Вольта Алессандро (1745—1827), итальянский физик и физиолог.

ного вещества. Вследствие различия в подвижности и скорости диффузии ионов в растворах возникает диффузионная разность потенциалов, или диффузионный потенциал. Например, при контакте двух растворов хлороводородной кислоты разной концентрации положительно заряжается более разбавленный раствор, так как ионы H^+ более подвижны, чем ионы Cl^- , и с большей скоростью переходят из концентрированного раствора в разбавленный.

Разность электрических потенциалов возникает и на границе металл — раствор. Так, металл, погруженный в раствор электролита, например, раствор соли этого металла, представляет собой токопроводящую систему, которую в электрохимии называют *электродом*.

Возникновение разности потенциалов на границе металл — раствор обусловлено протеканием на ней электрохимических превращений — электродных процессов. Механизм этих процессов состоит в следующем. Кристаллическая решетка металлов образована катионами, между которыми движутся электроны. В растворе соли этого металла в результате ее диссоциации содержатся катионы металла. При контакте металла с раствором ионы кристаллической решетки притягиваются полярными молекулами воды и переходят в раствор, заряжая его положительно, а металл, в котором появился избыток электронов, заряжается отрицательно (рис. 46). Между металлом и раствором устанавливается разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом*. Отрицательный заряд металла препятствует дальнейшему переходу ионов металла в раствор и вызывает обратный процесс — переход катионов из раствора в металл. При равенстве скоростей этих противоположно направленных процессов в системе устанавливается динамическое равновесие, при котором число ионов, ушедших из металла в раствор, равно числу ионов, перешедших из раствора в металл. Катионы металла, находящиеся в растворе, под действием сил электростатического притяжения концентрируются около поверхности металла, образуя двойной электрический слой. Электростатическому притяжению противодействуют силы взаимного отталкивания катионов и их тепловое движение. По-

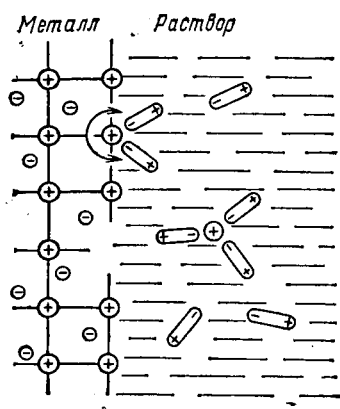


Рис. 46. Схема, объясняющая возникновение разности электрического потенциала на границе металл — раствор

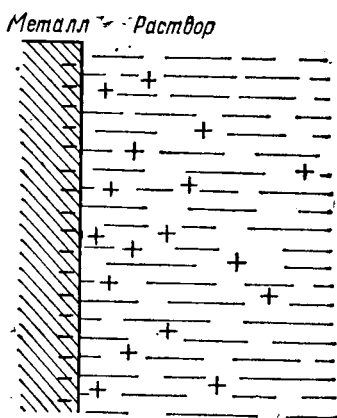


Рис. 47. Схема строения двойного электрического слоя

этому двойной электрический слой имеет диффузионное строение, концентрация катионов в нем убывает по мере удаления от поверхности металла (рис. 47).

Отдавать свои катионы в раствор и заряжаться отрицательно способны только химически активные металлы, например, цинк, алюминий, железо. У малоактивных металлов, таких как медь, ртуть, серебро, ионы могут переходить в раствор в незначительных количествах. Поэтому при контакте этих металлов с растворами их солей преимущественно идет осаждение катионов из раствора на металл. В результате металл заряжается положительно, а раствор, в котором остались анионы, отрицательно.

§ 8. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Как указано в предыдущем параграфе, между электродом и контактирующим с ним раствором электролита возникает разность потенциалов, называемая электродным потенциалом. Возникновение его связано с протеканием на границе металл — раствор равновесных электрохимических реакций.

Электродный равновесный потенциал зависит от активности ионов металла в растворе и температу-

ры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (\text{V.11})$$

где E — электродный потенциал, В; E° — стандартный электродный потенциал — потенциал электрода при активности ионов, равной единице; R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К); T — температура, К; n — зарядовое число иона; F — постоянная Фарадея, $9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль; a — активность ионов в растворе.

Для достаточно разбавленных растворов активность ионов в уравнении (V.11) можно заменить моляльностью (моль/кг)

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln m. \quad (\text{V.12})$$

Для температуры 298 К (25°C) уравнение Нернста при переходе от натурального логарифма к десятичному принимает более простой вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg m. \quad (\text{V.13})$$

Абсолютное значение электродного потенциала непосредственно определить нельзя, поэтому для практических целей применяют условную величину, характеризующую потенциал электрода относительно потенциала другого электрода, взятого за стандарт (электрод сравнения). Обычно в качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю.

Водородный электрод (рис. 48) представляет собой платиновую пластинку, электролитически покрытую тончайшим порошком платины (платиновой чернью);

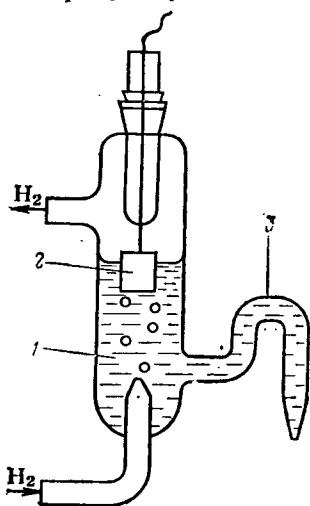


Рис. 48. Водородный электрод:

1 — раствор H_2SO_4 ; 2 — платиновый электрод; 3 — сифон для соединения с другим электродом

которая опущена в раствор с активностью ионов водорода $a_{H^+}=1$ (обычно 1 М раствор серной кислоты) и омывается током чистого водорода при нормальном давлении (101325 Па).

Относительно потенциала стандартного водородного электрода, принятого за нуль, все стандартные потенциалы металлических электродов будут или положительнее, или отрицательнее его. Если расположить металлы в порядке возрастания значений их стандартных потенциалов, то получится *ряд стандартных электродных потенциалов*, или электрохимический ряд напряжений:

Металл	K	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Cd
Стандартный потенциал, В	-2,92	-2,71	-2,36	-1,66	-0,76	-0,44	-0,40
Металл	Co	Ni	Pb	H ₂	Cu	Ag	Au
Стандартный потенциал, В	-0,28	-0,25	-0,13	0,0	+0,34	+0,80	+1,50

Зная стандартный электродный потенциал металла, можно рассчитать по уравнению Нернста его электродный потенциал при любой концентрации ионов в растворе.

Задача

При 298 К и активности ионов $a=0,005$ потенциал электрода $Cu^{2+}|Cu$ равен +0,2712 В. Вычислите стандартный потенциал медного электрода.

Решение. Стандартный потенциал медного электрода рассчитываем, используя уравнение (V.13):

$$E^{\circ} = E - \frac{0,059}{n} \lg a,$$

$$E^{\circ}_{Cu} = 0,2712 - \frac{0,059}{2} \lg 0,005 = 0,34 \text{ В.}$$

§ 9. ХИМИЧЕСКИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гальванический элемент — это устройство, состоящее из двух электродов, в котором энергия химической реакции преобразуется в электрическую. Гальванические элементы служат источниками постоянного тока. В качестве примера на рис. 49 показана схема медно-цинкового гальванического элемента (элемента Даниэля — Якоби). Он состоит из цинковой и медной пластинок, погруженных соответствен-

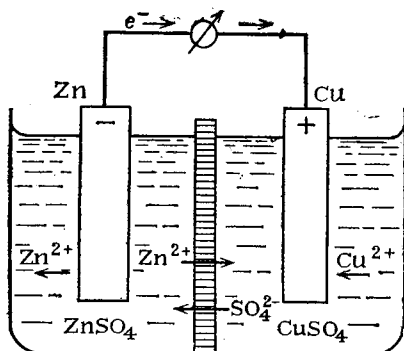
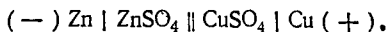


Рис. 49. Схема медно-цинкового гальванического элемента

но в растворы ZnSO_4 и CuSO_4 . Растворы отделены друг от друга пористой перегородкой, вместо нее можно применить «солевой мостик» — стеклянную изогнутую трубку, заполненную насыщенным раствором KCl или NH_4NO_3 .

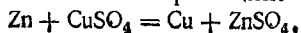
Цинк в большей степени способен выделять катионы в раствор, чем медь. Поэтому цинковый электрод заряжается отрицательно, а медный — положительно. Если пластинки соединить проволокой, то по ней электроны с цинковой пластинки перейдут на медную. Это нарушит равновесие в двойных электрических слоях и возникнет самопроизвольный процесс, при котором цинковая пластинка растворяется, освободившиеся электроны по проводнику переходят на медную пластинку и восстанавливают катионы меди. Остающиеся свободными сульфат-ионы медного электрода и появившиеся в избытке ионы цинка в цинковом электроде через пористую перегородку перемещаются навстречу друг другу.

Элемент Даниэля — Якоби можно записать в виде схемы:

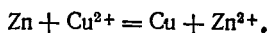


Слева обычно записывают электрод с отрицательным потенциалом, справа — с положительным. Одной вертикальной чертой отделяют металлы от растворов, растворы разделяют двумя чертами.

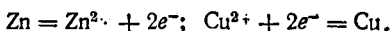
В этом элементе электрическая энергия получается в результате химической реакции:



или в сокращенной ионной форме это уравнение записывается так:



Рассматриваемая реакция складывается из окислительного процесса, протекающего на цинковой пластинке и восстановительного процесса на медной пластинке



Основная характеристика гальванического элемента — электродвижущая сила (эдс) равна разности его электродных потенциалов:

$$E = E_2 - E_1, \quad (\text{V.14})$$

где E_1 и E_2 — соответственно потенциал более отрицательного и более положительного электрода.

Для гальванического элемента Даниэля — Якоби электродвижущая сила равна

$$E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}.$$

Согласно уравнению Нернста (V.11)

$$E_{\text{Cu}} = E^\circ_{\text{Cu}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}; \quad E_{\text{Zn}} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Вычитая второе уравнение из первого, получим выражение для электродвижущей силы медно-цинкового гальванического элемента:

$$E = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad n = 2.$$

Для любого другого элемента, в основе работы которого лежит химическая реакция, электродвижущая сила может быть вычислена по уравнению

$$E = E^\circ_2 - E^\circ_1 + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{n_2} \ln a_2 - \frac{1}{n_1} \ln a_1 \right) \quad (\text{V.15})$$

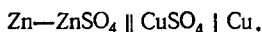
или для 298 К

$$E = E^\circ_2 - E^\circ_1 + 0,059 \left(\frac{1}{n_2} \lg a_2 - \frac{1}{n_1} \lg a_1 \right), \quad (\text{V.16})$$

где E°_2 и E°_1 — стандартные потенциалы электродов; n_1 и n_2 — зарядовые числа ионов; a_2 и a_1 — активности ионов в растворах.

В Международной системе единиц эдс выражается в вольтах (В).

Задача
Вычислите электродвижущую силу элемента (температура 298 К)



Моляльность растворов ZnSO_4 и CuSO_4 равна 0,1 и 0,001 соответственно. Средние коэффициенты активности электролитов составляют $\gamma_1 = 0,16$ и $\gamma_2 = 0,74$.

Решение. Для расчета эдс используем уравнение (V.16). Предварительно определяем активности ионов меди и цинка в растворе по формуле (V.2):

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,001 \cdot 0,74 = 7,4 \cdot 10^{-4}; \quad a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,1 \cdot 0,16 = 1,6 \cdot 10^{-2}.$$

По электрохимическому ряду напряжений находим стандартные потенциалы: $E^\circ_{\text{Cu}} = +0,34$ В; $E^\circ_{\text{Zn}} = -0,76$ В.

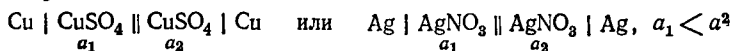
Вычисляем эдс элемента

$$E = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}},$$

$$E = 0,34 + 0,76 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{7,4 \cdot 10^{-4}}{1,6 \cdot 10^{-2}} = 1,06 \text{ В}.$$

§ 10. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гальванический элемент, в котором источником энергии является не химическая реакция, а работа выравнивания концентраций (активностей) ионов, называется *концентрационным*. Он состоит из двух одинаковых электродов, погруженных в растворы с различной концентрацией (активностью) ионов, например:



Электрод, находящийся в более разбавленном растворе, растворяется и его ионы переходят в раствор. Сам электрод при этом заряжается отрицательно. На электроде, погруженном в более концентрированный раствор, осаждаются ионы металла из раствора и он заряжается положительно. Таким образом, на обоих электродах протекают процессы, приводящие к выравниванию концентрации ионов в растворах. Потенциалы электродов согласно уравнению (V.11) равны

$$E_1 = E^\circ_1 + \frac{RT}{nF} \ln a_1; \quad E_2 = E^\circ_2 + \frac{RT}{nF} \ln a_2; \quad E^\circ_2 = E^\circ_1.$$

Вычитая первое уравнение из второго, получим уравнение для электродвижущей силы концентрационного элемента

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (\text{V.17})$$

или для 298 К

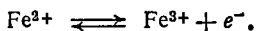
$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_2}{a_1}. \quad (\text{V.18})$$

Концентрационный элемент будет работать до тех пор пока активности ионов в растворах не сравняются; при $a_1 = a_2$ его эдс равна нулю.

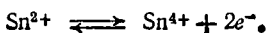
§ 11. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Как в химических гальванических элементах, так и в концентрационных, протекают окислительно-восстановительные процессы. Название же окислительно-восстановительные электроды (или редокс-электроды, что происходит от *reduction* — восстановление и *oxydation* — окисление) применяется только в тех случаях, когда металл электрода не участвует в окислительно-восстановительном процессе, при работе элемента он не изменяется, а служит только переносчиком электронов.

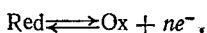
Примером окислительно-восстановительного электрода может служить платина, опущенная в раствор, содержащий FeCl_2 и FeCl_3 . При сочетании этого электрода с каким-либо другим электродом может протекать или окисление Fe^{2+} , если второй электрод будет положительным по отношению к окислительно-восстановительному, или восстановление Fe^{3+} , если второй электрод будет отрицательным. Электродный процесс может быть представлен следующей схемой:



Если платина (или другой инертный металл) погружена в водный раствор смеси SnCl_2 и SnCl_4 , то будет осуществляться следующий электродный процесс:



В общем виде схему электродного процесса можно записать так:



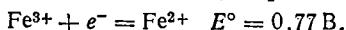
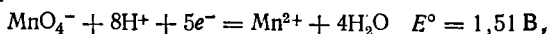
где Red — восстановленная форма вещества (Fe^{2+} или Sn^{2+}); Ox — окисленная форма вещества (Fe^{3+} или Sn^{4+}); n — число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода зависит от соотношения активностей окисленной и восстановленной форм данного вещества и определяется уравнением

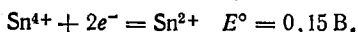
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (\text{V.19})$$

где a_{Ox} — активность окисленной формы вещества; a_{Red} — активность восстановленной формы вещества; E° — стандартный окислительно-восстановительный потенциал.

Значение E° определяется по отношению к стандартному водородному электроду и равно потенциалу окислительно-восстановительного электрода при активностях окисленной и восстановленной форм, равных единице. Чем больше стандартный окислительно-восстановительный потенциал, тем выше активность окислителя в этой системе и тем в большей степени выражены ее окислительные свойства. Например, для систем



следовательно, окислительные свойства сильнее у первой системы, чем у второй и перманганат калия в кислой среде будет окислять двухвалентное железо. В свою очередь трехвалентное железо способно окислять двухвалентное олово, так как для системы



Таким образом, зная стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем, можно предвидеть направление окислительно-восстановительной реакции.

Кроме концентрации окисленной и восстановленной форм на окислительно-восстановительный потенциал систем, содержащих такие ионы, как MnO_4^- ,

CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, влияет активность ионов водорода и чем она выше, тем больше окислительно-восстановительный потенциал.

§ 12. ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ И ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Для точного определения электродвижущей силы гальванического элемента нельзя пользоваться обычным вольтметром. При включении в цепь вольтметра, он, во-первых, сам будет потреблять ток и, во-вторых, в результате направленного движения ионов в растворах электролитов в какой-то степени изменится их концентрация около электродов. Это приведет к тому, что разность потенциалов между электродами уменьшится и электродвижущая сила замкнутого элемента будет меньше, чем разомкнутого.

Электродвижущую силу гальванических элементов измеряют компенсационным методом. Схема установки для измерения электродвижущей силы компенсационным методом дана на рис. 50. Источник постоянного тока, обычно электрический аккумулятор, подключают к концам реохорда ab . Элемент, эдс которого измеряется, подключают к реохорду в точке a и через гальванометр к подвижному контакту c . Аккумулятор и исследуемый элемент включают таким образом, чтобы их токи протекали навстречу друг другу, т. е. их электродвижущие силы $E_{\text{акк}}$ и E_x компенсируются. Перемещая подвижной контакт c реохорда ab находят такое его положение, при котором гальванометр покажет отсутствие тока. Это означает, что падение потенциала на участке ac точно равно электродвижущей силе исследуемого элемента. Тогда можно записать следующее отношение:

$$E_x/E_{\text{акк}} = ac/ab.$$

Электродвижущая сила аккумулятора — величина постоянная, но точное ее значение неизвестно. Поэтому для компенсационных измерений обязательно требуется эталон — гальванический элемент, электродвижущая сила которого постоянна и известна. В качестве такого элемента обычно применяют нормальный элемент Вестона, электродвижущую силу

которого (в В) при температуре t можно вычислить по формуле:

$$E_H = 1,0183 - 4 \cdot 10^{-5} (t - 20).$$

Его включают в компенсационную установку вместо исследуемого элемента (или параллельно ему) и определяют сопротивление, соответствующее отрезку ac_H на реохорде, когда электродвижущая сила нормального элемента E_H будет компенсирована.

Тогда

$$E_H/E_{акк} = ac_H/ab.$$

Разделив это соотношение на приведенное выше (для исследуемого элемента), получим уравнение для вычисления эдс исследуемого элемента:

$$E_x = E_H \cdot ac/ac_H.$$

Сопротивления, соответствующие длинам отрезков ac и ac_H , отсчитывают по реохорду.

Отрицательным электродом нормального элемента Вестона служит насыщенный раствор кадмия в ртути (амальгама кадмия). Положительный электрод состоит из ртути, покрытой слоем Hg_2SO_4 (рис. 51). В качестве электролита используется насыщенный раствор сульфата кадмия с кристаллами твердой соли. Все растворы в этом элементе насыщенные и поэтому его электродвижущая сила постоянна.

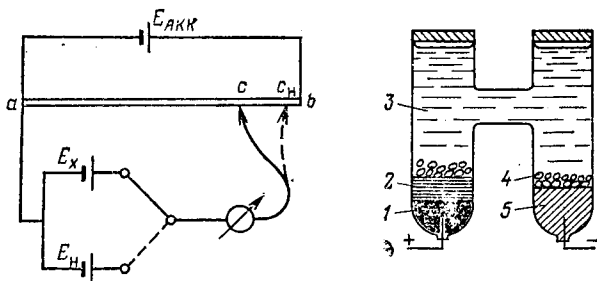


Рис. 50. Схема установки для измерения электродвижущей силы компенсационным методом

Рис. 51. Нормальный элемент Вестона:

1 — ртуть (положительный электрод); 2 — сульфат ртути(I); 3 — насыщенный раствор сульфата кадмия; 4 — кристаллы сульфата кадмия; 5 — амальгама кадмия (отрицательный электрод)

Рис. 52. Каломельный электрод:

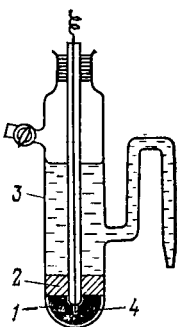
1 — ртуть; 2 — хлорид ртути(І); 3 — раствор хлорида калия; 4 — платина

янна и не изменяется при кратковременных включениях.

Для определения потенциала какого-либо электрода обычно составляют гальванический элемент из этого электрода и электрода с известным потенциалом — электрода сравнения. Измерив электродвижущую силу такого элемента компенсационным методом и зная потенциал электрода сравнения, легко вычислить потенциал исследуемого электрода. В качестве электродов сравнения используют стандартные электроды: водородный, каломельный, хлорсеребряный.

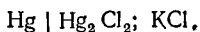
Измеряемая электродвижущая сила элемента равна разности потенциалов исследуемого электрода и электрода сравнения. Если в качестве электрода сравнения взят стандартный водородный электрод, потенциал которого принят за нуль, то потенциал исследуемого электрода будет равен электродвижущей силе составленного элемента. Однако несмотря на простоту вычисления электродных потенциалов таким способом, стандартный водородный электрод редко применяют в качестве электрода сравнения. Для его изготовления необходимы специальные условия — химически чистый водород, строго определенное парциальное давление, постоянная скорость подачи водорода на поверхность платины. Все это делает водородный электрод громоздким и неудобным для электрохимических измерений. Поэтому чаще применяют более простые электроды сравнения: каломельный и хлорсеребряный, обладающие устойчивым потенциалом.

Разработано много различных конструкций каломельных электродов, одна из них показана на рис. 52. На дне сосуда находится ртуть, на поверхность которой нанесена паста, полученная растиранием малорастворимого хлорида ртути(І) Hg_2Cl_2 (каломель) с несколькими каплями чистой ртути.



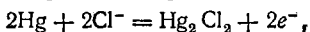
Сверху наливают раствор хлорида калия (обычно насыщенный), которым заполняют и соединительную трубку.

Электрохимическая схема каломельного электрода записывается так:



Отсутствие черты между формулами Hg_2Cl_2 и KCl означает, что эти вещества не имеют поверхности раздела.

На электроде протекает реакция



т. е. в основе действия этого электрода в отличие от рассмотренных ранее лежит реакция обмена анионами между малорастворимой солью металла Hg_2Cl_2 и раствором, содержащим хорошо растворимый электролит с теми же анионами (KCl). Такие электроды называются электродами, обратимыми относительно аниона, или электродами второго рода; электроды, обратимые относительно катиона, относятся к электродам первого рода.

Потенциал каломельного электрода определяется соотношением

$$E_k = E^\circ_k - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-},$$

где a_{Cl^-} — активность хлорид-ионов в растворе хлорида калия.

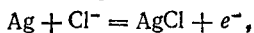
Потенциал этого электрода (в В) при насыщенном растворе KCl при температуре t относительно стандартного водородного электрода можно вычислить по формуле

$$E_k = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4} (t - 25).$$

Недостаток каломельного электрода связан с опасностью работы со ртутью и ее соединениями. Поэтому часто его заменяют аналогичным хлорсеребряным электродом. Этот электрод представляет собой серебряную проволоку или пластинку, покрытую слоем малорастворимого хлорида серебра и погруженную в насыщенный раствор хлорида калия. Электрохимическая схема этого электрода



На электроде протекает реакция



т. е. этот электрод также обратим относительно аниона.

Потенциал хлорсеребряного электрода с насыщенным раствором хлорида калия равен 0,201 В. Достоинством этого электрода является его компактность, что позволяет применять его для работы с малыми объемами растворов.

§ 13. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН

В основе технологии очень многих пищевых продуктов лежат ферментативные процессы. Как показано в гл. IV § 14, каждый фермент проявляет активность при строго определенной концентрации ионов водорода, т. е. при определенном значении рН среды. При отклонении рН от оптимального значения для данного фермента активность его резко снижается и тот биологический процесс, в котором он участвует, замедляется или совсем прекращается. Поэтому контроль рН при различных ферментативных процессах является обязательным.

На практике наибольшее распространение получил потенциометрический метод определения рН растворов. В основе этого метода лежит зависимость потенциала некоторых электродов от активности ионов водорода. Такие электроды, потенциал которых зависит от активности какого-либо иона, получили название *индикаторных электродов*. Для определения рН среды индикаторным электродом может быть водородный электрод. Широко применяется также стеклянный электрод. Вторым электродом гальванической цепи служит обычно какой-либо стандартный электрод, например, каломельный или хлорсеребряный, потенциал которого известен.

Если для определения рН взяты водородный и каломельный электроды, то электродвижущая сила такого элемента, измеряемая методом компенсации, равна

$$E = E_{\text{к}} - E_{\text{Н}_2} \quad \text{или} \quad E = E_{\text{к}} - 0,059 \lg a_{\text{H}^+},$$

отсюда $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = (E - E_{\text{к}})/0,059,$

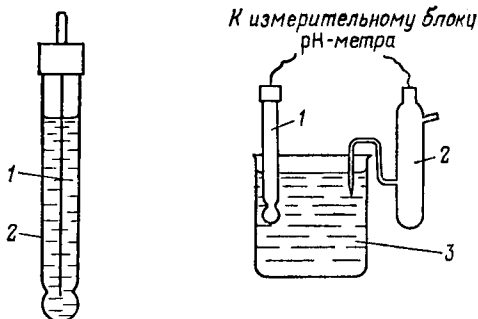


Рис. 53. Стекланный электрод:

1 — серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра; 2 — 0,1 М раствор HCl

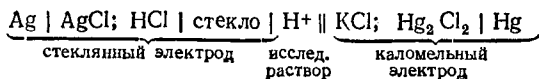
Рис. 54. Установка для потенциометрического определения pH:

1 — стекланный электрод; 2 — каломельный электрод; 3 — сосуд с исследуемым раствором

Применять водородный электрод в качестве pH-индикаторного электрода довольно сложно. Требуется большая чистота водорода, в нем не допускается наличие даже следов кислорода. В растворе не должно быть веществ, обладающих большой адсорбционной способностью и отравляющих поверхность платины, в частности соединений серы и мышьяка, белков, сильных окислителей и восстановителей. Все это ограничивает применимость водородного электрода для потенциометрического определения pH.

Более широко используемый в качестве индикаторного стекланный электрод представляет собой стеклянную трубку, на конце которой имеется тонкостенный шарик диаметром около 1 см (рис. 53). В трубку наливают 0,1 М раствор хлороводородной кислоты и опускают в нее серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра — хлорсеребряный электрод.

При измерении pH шарик стеклнного электрода погружают в исследуемый раствор. Если в качестве электрода сравнения используют каломельный электрод, то получают следующую электрохимическую цепь (рис. 54):



Электропроводность стенки стеклянного шарика электрода очень мала, а сопротивление очень велико. Поэтому для измерения электродвижущей силы такой цепи применяют специальные электронные приборы — рН-метры. Измерив экспериментально электродвижущую силу цепи и зная потенциал каломельного электрода, можно определить потенциал стеклянного электрода.

Потенциал стеклянного электрода связан с активностью ионов водорода в исследуемом растворе следующим уравнением:

$$E_{\text{ст}} = K + 0,059 \lg a_{\text{H}^+}, \quad (\text{V.20})$$

где K — постоянная, которая зависит от сорта стекла, из которого изготовлен шарик электрода, и потенциала хлорсеребряного электрода.

Перед работой стеклянный электрод необходимо прокалибровать, т. е. построить графическую зависимость его потенциала от рН. Это требуется потому,

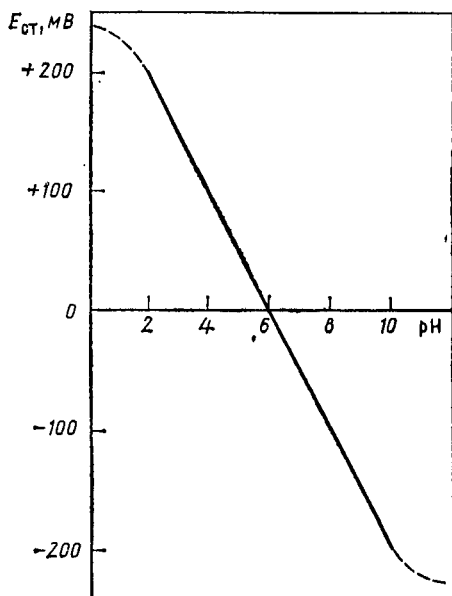


Рис. 55. Калибровочная кривая для стеклянного электрода

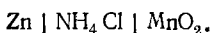
что постоянная K , входящая в уравнение (V.20), неизвестна и непосредственно найти pH из этого уравнения по величине $E_{ст}$ нельзя. Калибровка электрода заключается в том, что измеряют его потенциал в буферных растворах с известными значениями pH (или электродвижущую силу элемента E) и по результатам измерений строят калибровочную кривую (рис. 55). Обычно в области pH от 0 до 10 это прямая и только при больших значениях pH прямолинейность несколько нарушается. Затем, определив потенциал этого же стеклянного электрода в исследуемом растворе, по калибровочной кривой легко найти значение pH раствора.

Стеклянный электрод имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с водородным электродом. Он совершенно не чувствителен к различным примесям в растворе, не отравляется и им можно пользоваться в растворах, содержащих сильные окислители и восстановители. При измерении pH с помощью стеклянного электрода в раствор не вводятся посторонние вещества, что особенно ценно при биохимических исследованиях. Недостатком является его хрупкость.

§ 14*. ТЕХНИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

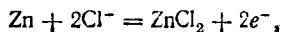
Гальванические элементы как химические источники постоянного тока нашли довольно широкое применение в виде сухих элементов и аккумуляторов. К гальваническим элементам, используемым в технике, предъявляются специальные требования. Технический гальванический элемент должен быть дешевым и простым, иметь достаточно большую и постоянную электродвижущую силу, длительный срок действия и быть удобным для использования.

Одним из наиболее распространенных технических гальванических элементов, используемых в сухих батареях, является марганцево-цинковый элемент

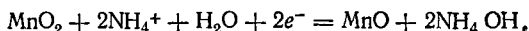


В этом элементе отрицательным электродом является цинк, а положительным — диоксид марганца, уплотненный вокруг угольного стержня. Оба электрода погружены в пасту из опилок и крахмального клейстера, пропитанную концентрированным раствором хлорида аммония.

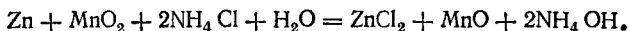
При работе этого элемента цинк окисляется



а диоксид марганца восстанавливается

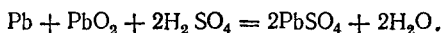


Суммарная реакция, за счет которой создается электродвижущая сила, выражается уравнением:

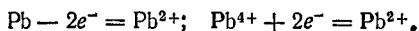


Марганцево-цинковый гальванический элемент неудобен тем, что после израсходования материала электродов восстановить его практически невозможно. Этого недостатка нет у аккумуляторов — таких гальванических элементов, работоспособность которых можно восстанавливать, присоединяя их к какому-либо внешнему источнику постоянного тока.

Наибольшее практическое значение имеет свинцовый аккумулятор. Положительным электродом в нем является диоксид свинца, отрицательным — металлический свинец. Оба электрода погружены в 20—30%-ный раствор серной кислоты. При работе аккумулятора (разрядке) идет следующая реакция



На отрицательном электроде окисляется свинец, а на положительном электроде восстанавливается четырехвалентный свинец диоксида:



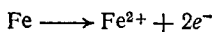
Для зарядки аккумулятора через него в обратном направлении пропускают постоянный ток. При этом все процессы, протекающие при разрядке, также будут идти в обратном направлении. Свинцовый аккумулятор имеет довольно высокую и устойчивую эдс (2 В); основной его недостаток — большая масса.

§ 15'. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

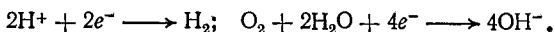
Коррозией (от лат. *corrosio* — разъедание) называется процесс самопроизвольного разрушения материалов под воздействием на них внешней среды. Коррозии подвержены многие конструкционные материалы, но особенно большой экономический ущерб приносит коррозия металлов и их сплавов. Помимо того, что в результате коррозии понижается механическая прочность металлических конструкций и аппаратов, она вызывает и потери металлов; ежегодно в мире из-за коррозии теряется до 10% выплавляемого металла.

В технологических процессах пищевой промышленности коррозия металлов, проявляемая в растворении их в пищевых средах, вызывает порчу пищевых продуктов. Особо коррозионно-активными средами являются виноградные вина и виноматериалы, плодово-ягодные соки, пивное сусло и пиво, ржаное и пшеничное тесто, фруктово-ягодные пюре, патока, карамельные сиропы. Агрессивны в отношении металлов широко распространенные в пищевой технологии молочная, уксусная, винная кислоты.

Различают химическую, биохимическую и электрохимическую коррозию. Химическая коррозия металлов обусловлена воздействием на них неэлектролитов и газов в отсутствие воды. Например, многие металлы при высоких температурах окисляются кислородом воздуха, образуя на поверхности оксиды. При окислении железа в этих условиях на поверхности металла появляется легко отделяющаяся окалина (Fe_3O_4). Биохимическая коррозия вызывается жизнедеятельностью различных микроорганизмов, использующих металл как питательную среду или выделяющих продукты, разрушающе действующие на металл. Коррозия этого вида обычно развивается в почвах, застойных водах, в некоторых биоорганических средах. Для пищевых производств наиболее характерна электрохимическая коррозия. Она развивается при контакте металла с водой или водными растворами электролитов. На поверхности металла, например, железа, при электрохимической коррозии одновременно протекают две реакции: анодная (окисление металла)



и катодная (восстановление ионов водорода или растворенного в воде кислорода)



По окислительной способности растворенный в воде кислород значительно активнее ионов водорода и поэтому вода, содержащая кислород, более опасна в коррозионном отношении. Коррозия усиливается и при увеличении концентрации водородных ионов в растворе. Поверхность реальных металлов и сплавов обычно неоднородна, отдельные ее участки различаются по электродному потенциалу. Вследствие этого коррозия протекает на тех участках металла, где потенциал отрицательнее.

Очень часто коррозия наблюдается при контакте двух различных металлов, например, при креплении медных листов железными гвоздями. В этом случае развивается интенсивная коррозия железа.

Большое значение для коррозионных процессов имеет способность металла образовывать на поверхности прочные оксидные пленки. Так, алюминий окисляется легче железа, но он более стоек к коррозии, так как окисляясь кислородом воздуха, покрывается плотной пленкой оксида. На этом явлении основана пассивация металлов, заключающаяся в обработке их поверхности окислителями, в результате чего на поверхности металла образуется чрезвычайно тонкая и плотная пленка, препятствующая коррозии. Примером может служить пассивация железа концентрированной азотной кислотой, открытая еще М. В. Ломоносовым, или воронение стали в щелочном растворе нитрата и нитрита натрия. Пассивированием объясняется также химическая стойкость нержавеющих сплавов и металлов, на поверхности которых под действием кислорода воздуха образуется защитный слой оксидов,

Для защиты металлов от коррозии применяют различные покрытия. Металлические изделия смазывают неокисляющимися маслами, покрывают лаками, красками, эмалями. Очень распространено нанесение тонкого слоя одного металла на другой. Для металлических покрытий используют металлы, которые могут образовывать на своей поверхности защитные пленки. К таким металлам относятся хром, никель, цинк, кадмий, алюминий, олово. Реже применяют металлы, пассивные в химическом отношении — серебро, золото.

Для предотвращения коррозии металлических конструкций, находящихся в почве, таких как металлические трубопроводы, резервуары, сваи, опоры, применяется электрохимическая катодная защита. Ее осуществляют путем подсоединения металлической конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, положительный полюс присоединяют к заземленному металлическому электроду, который постепенно разрушается. При этом на поверхности защищаемого металла протекают восстановительные процессы, а окисляется материал анода. Другой метод электрохимической защиты основан на присоединении защищаемого металла к электроду, изготовленному из более активного металла. При защите стальных конструкций применяют цинковые пластины. В этой гальванической паре цинк будет разрушаться и защищать сталь от коррозии. Отсюда и название этого метода — метод протектора (от лат. *protector* — покровитель). Например, для защиты от коррозии к корпусам морских кораблей прикрепляют цинковые пластины.

Важным методом борьбы с коррозией металлов в кислых растворах является применение ингибиторов коррозии. При химической очистке черных металлов от ржавчины или при удалении накипи в паровых котлах с помощью кислоты к ней добавляют специальные органические вещества, которые адсорбируются только на поверхности металла (а не на его оксидах или солях) и тем самым препятствуют разрушению металла.

Вопросы для повторения

1. Что изучает электрохимия? В чем заключается ее практическое значение?
2. Какие положения лежат в основе теории сильных электролитов?
3. Как влияет на свойства раствора сильного электролита взаимодействие между ионами в растворе?
4. Как изменяется коэффициент активности α с увеличением концентрации раствора электролита?
5. Что называется удельной электропроводностью? В каких единицах она измеряется?
6. Как изменяется эквивалентная электропроводность с разбавлением раствора?
7. В каких единицах измеряется подвижность ионов?
8. Какие два иона имеют наибольшую подвижность?
9. На каком принципе основана работа кондуктометров?
10. Почему при измерении электропроводности растворов электролитов применяют не постоянный, а переменный ток?

11. Какие особенности имеет метод кондуктометрического титрования?

12. Какова причина возникновения потенциала на границе металл — раствор?

13. Как зависит электродный потенциал от активности ионов в растворе? Что такое стандартный электродный потенциал?

14. Какая химическая реакция лежит в основе работы медно-цинкового гальванического элемента?

15. От чего зависит электродвижущая сила химического гальванического элемента?

16. В каком гальваническом элементе электродвижущая сила не зависит от природы электродов?

17. Какие электроды называются окислительно-восстановительными?

18. На каком принципе основан метод измерения электродвижущей силы?

19. Что такое водородный показатель (pH) и какие электроды применяют для его определения?

20. Какие преимущества имеет стеклянный электрод по сравнению с водородным индикаторным электродом?

21. Какие требования предъявляются к техническому гальваническому элементу?

22. Что такое коррозия и какие ее виды известны?

23. Какие применяются методы защиты металлов от коррозии?

24. К чему может привести сочетание стальных и медных деталей в одном аппарате?

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ГЛАВА VI

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ПРИЗНАКИ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

По мере дробления и измельчения вещества, находящегося, например, в твердом состоянии, в другом веществе, жидком или газообразном, можно получать частицы все меньшего и меньшего размера, распределенные в жидкости или газе. Аналогичное распределение может быть достигнуто и для жидкости в жидкой и газовой фазе. Измельчение вещества одной фазы в другой называется *диспергированием*, а системы, состоящие из частиц одной фазы, распределенных в другой, называются *дисперсными системами* (от лат. *dispersus* — рассеянный, рассыпанный). Фазу, состоящую из частиц раздробленного вещества, принято называть *дисперсной фазой*, а среду, в которой распределены частицы — *дисперсионной средой*. Любая дисперсная система, независимо от агрегатного состояния веществ, состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Одним из характерных признаков дисперсной системы является гетерогенность, указывающая на наличие межфазной поверхности. Ко второму общему признаку дисперсных систем относится размер частиц или величина, ему обратная — *дисперсность*. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность.

С уменьшением размера частиц при дроблении вещества увеличивается удельная поверхность, т. е. поверхность, приходящаяся на единицу объема диспергируемого вещества. Данные табл. 1 показывают, как изменяется удельная поверхность 1 см^3 вещества при дроблении его на частицы (кубики) меньшего размера.

Таблица 1. Изменение удельной поверхности при дроблении 1 см³ вещества

Длина грани кубика, см	Число кубиков	Удельная поверхность, см ²
1	1	6
1·10 ⁻¹ (1 мм)	1·10 ³	60
1·10 ⁻³	1·10 ⁹	6·10 ³
1·10 ⁻⁶ (0,1 мкм)	1·10 ¹⁵	6·10 ⁵ (60 м ²)
1·10 ⁻⁷ (1 нм)	1·10 ²¹	6·10 ⁷ (6000 м ²)

Благодаря высокой удельной поверхности дисперсных систем в них наиболее сильно проявляются поверхностные явления, протекающие на границе раздела фаз и определяющие их особые свойства.

При размерах частиц, составляющих несколько нанометров, дисперсные системы еще сохраняют гетерогенность и их удельная поверхность достигает нескольких тысяч квадратных метров на 1 см³ дисперсной фазы. При такой большой удельной поверхности значительная доля всех молекул (или атомов) вещества дисперсной фазы находится на поверхности раздела фаз. Эти молекулы обладают потенциальной энергией (см. гл. I, § 5) и с увеличением дисперсности, а значит и удельной поверхности, возрастает поверхностная энергия.

Поверхностная энергия, отнесенная к единице площади поверхности — *поверхностное натяжение* — является в то же время и удельной энергией Гиббса (изобарным потенциалом 1 м² поверхности). Поэтому поверхностная энергия (изобарный потенциал G) дисперсной системы при постоянных температуре и давлении будет равна

$$G = \sigma S, \quad (\text{VI.1})$$

где σ — поверхностное натяжение; S — площадь поверхности.

Из термодинамики известно (см. гл. II, § 7), что самопроизвольно протекают процессы, сопровождающиеся уменьшением изобарного потенциала, и системы с большим запасом энергии Гиббса термодинамически неустойчивы. Отсюда следует, что и дисперсные системы, обладающие большой поверхностью и большой поверхностной энергией, являются принципиально неустойчивыми системами. Они всегда

стремятся к самопроизвольному уменьшению межфазной поверхности, т. е. к снижению дисперсности путем агрегации (укрупнения) частиц дисперсной фазы. Такие дисперсные системы считаются *агрегативно неустойчивыми* в отличие от агрегативно устойчивых систем, в которых частицы сохраняют постоянный размер. Понятие об агрегативной устойчивости (неустойчивости) дисперсных систем было дано Н. П. Песковым*.

Дисперсное состояние вещества и поверхностные явления в дисперсных системах изучаются в разделе физической химии, выделившемся в самостоятельную область науки — *коллоидную химию*. Название «коллоидная химия» произошло от слова *kolla* (греч.) — клей. Первыми объектами изучения коллоидной химии были растворы высокомолекулярных соединений — желатины, крахмала и др. Впоследствии название «коллоидная химия» было распространено на гетерогенные дисперсные системы. Однако свойства растворов высокомолекулярных соединений, как систем переходных между гетерогенными дисперсными системами и истинными молекулярными растворами, также изучаются в коллоидной химии.

§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Классификация по дисперсности. В зависимости от размера частиц дисперсные системы подразделяются на ультрамикрогетерогенные или коллоидные, размер частиц которых лежит в пределах 10^{-7} — 10^{-5} см (от 1 до 100 нм), микрогетерогенные с размером частиц от 10^{-5} до 10^{-3} см и грубодисперсные с частицами, размер которых превышает 10^{-3} см. Это деление условно и границы между ними (особенно для двух последних систем) приблизительны. В зависимости от размера частиц изменяется удельная поверхность (рис. 56) и свойства систем. Дисперсные системы с частицами размером больше, чем 10^{-3} см, имеют небольшую удельную поверхность. Такие частицы различимы визуально и, будучи распределены в жидкости или газе, они постепенно осе-

* Песков Николай Петрович (1880—1940), советский физико-химик.

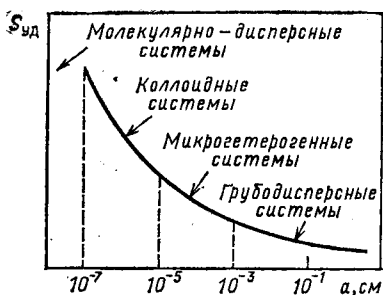


Рис. 56. Зависимость удельной поверхности системы от размера частиц:
 a — поперечный размер частицы

дают или всплывают. Частицы размером $10^{-5} - 10^{-3}$ см видны только в микроскоп, в газовой или жидкой среде они также постепенно оседают или всплывают. При переходе к коллоидным системам наблюдается резкое изменение свойств. Коллоидные частицы уже не различимы в обычном оптическом микроскопе, так как они меньше длины волны видимого света. Для этих гетерогенных систем с очень большой удельной поверхностью характерно распределение частиц по всему объему. Дисперсные системы с частицами коллоидных размеров принято называть *золями*. К коллоидным относятся и системы, размер частиц которых хотя бы в одном из трех измерений лежит в пределах $10^{-7} - 10^{-5}$ см. Пленки толщиной 10^{-6} см уже имеют удельную поверхность $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{см}^3$, для нити такого же сечения $S_{уд} = 400 \text{ м}^2/\text{см}^3$. Если частицы достигают размеров порядка 10^{-8} см, то поверхность раздела фаз исчезает. Это область гомогенных молекулярно-дисперсных систем — истинных растворов.

Классификация по агрегатному состоянию. Наиболее распространенная классификация дисперсных систем основана на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсионной среды (табл. 2).

Системы с газовой дисперсионной средой независимо от природы газа называют аэрозолями. Системы с жидкой дисперсионной средой — лиозоли. В зависимости от природы жидкости лиозоли делят на гидрозоли, бензозоли и т. п.

Классификация по межфазному взаимодействию. В зависимости от силы межмолекулярного взаимодействия между веществами дисперсной фазы и дисперсионной среды дисперсные системы могут быть лиофобными и лиофильными [лиофильный (греч.) — любящий растворение; лиофобный (греч.) — боя-

Таблица 2. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Название системы
Газ	Жидкость Твердое тело	Туман Дым, пыль } Аэрозоль
Жидкость	Газ Жидкость Твердое тело	Пена Эмульсия Суспензия, коллоидный раствор (золь)
Твердое тело	Газ Жидкость Твердое тело	Твердая пена Твердая эмульсия Сплав, твердый золь

щийся растворения]. Для лиофобных систем характерно слабое взаимодействие вещества дисперсной фазы со средой. Такие системы термодинамически неустойчивы и требуют специальных методов стабилизации. К ним относится большинство дисперсных систем — лиозоли, аэрозоли, эмульсии, пены. Леофильные золи отличаются достаточно сильным межмолекулярным взаимодействием веществ фазы и среды с образованием сольватных (гидратных) оболочек из молекул вещества дисперсионной среды. Эти системы термодинамически устойчивы; дисперсная фаза в таких средах может подвергаться самопроизвольному диспергированию. Так, мыла, некоторые глины самопроизвольно образуют коллоидные растворы в воде.

Вопросы для повторения

1. Что называется дисперсной системой, дисперсной фазой, дисперсионной средой?
2. Какие признаки характерны для дисперсных систем?
3. Как связана дисперсность с размером частиц?
4. Что такое удельная поверхность и как она изменяется с увеличением дисперсности?
5. Чем объясняется термодинамическая неустойчивость дисперсных систем?
6. Что такое агрегативная устойчивость?
7. Какие дисперсные системы относятся к коллоидным?
8. Может ли существовать золь этанола в водной среде?
9. Чем отличаются лиофобные системы от лиофильных?

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 1. АДСОРБЦИЯ, ЕЕ ВИДЫ

Как показано в предыдущей главе, дисперсные системы отличаются очень развитой поверхностью раздела фаз и соответственно очень большой поверхностной энергией (изобарным потенциалом поверхности), придающим дисперсным системам термодинамическую неустойчивость. Поэтому в дисперсных системах всегда принципиально возможен самопроизвольный процесс уменьшения поверхностной энергии. Так как поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности (см. уравнение VI.1), то она может уменьшаться в результате сокращения площади поверхности или снижения поверхностного натяжения.

Площадь поверхности в дисперсных системах может уменьшаться за счет соединений мелких частиц в более крупные агрегаты, если частицы твердые, или слияния мелких капель жидкости. Капли жидкости, например в эмульсиях или аэрозолях, принимают форму шара, который имеет наименьшую поверхность при данном объеме. Однако во многих случаях и площадь поверхности твердого тела, и поверхность жидкости сократиться не могут. Например, не может уменьшиться самопроизвольно поверхность твердого пористого тела, хотя она и очень велика; не может сократиться и плоская поверхность жидкости, находящейся в какой-либо емкости. В этом случае уменьшение поверхностной энергии может произойти в результате снижения поверхностного натяжения при концентрировании на поверхности раздела фаз молекул газа или растворенного вещества.

Увеличение концентрации вещества на границе раздела фаз называется *адсорбцией*. Если поглощаемое вещество диффундирует в объем поглотителя и распределяется по объему, то это явление называется *абсорбцией*. Примером абсорбции может служить поглощение водорода платиной и палладием. При обычной температуре 1 об. ч. палладия может растворить более 700 об. ч. водорода. При на-

гревании палладия в вакууме водород выделяется. Абсорбцией является также поглощение паров воды серной кислотой. В тех случаях, когда одновременно идет и адсорбция, и абсорбция, применяют общий термин — *сорбция*, т. е. поглощение твердым телом или жидкостью вещества из окружающей среды.

То вещество (обычно твердое), на поверхности которого идет адсорбция, принято называть *адсорбентом*, а вещество, которое адсорбируется, — *адсорбтивом*.

Количественной характеристикой адсорбции служит величина адсорбции Γ . Ее обычно выражают количеством x адсорбированного вещества, приходящимся на единицу площади S поверхности адсорбента или на единицу массы адсорбента m (если поверхность адсорбента измерить невозможно, как, например, у твердого пористого тела):

$$\Gamma = x/S \text{ [моль/м}^2\text{]}; \quad \Gamma = x/m \text{ [моль/кг]}. \quad (\text{VII.1})$$

Адсорбция может протекать на поверхности раздела следующих фаз: газ — раствор, жидкость — раствор, газ — твердое тело, раствор — твердое тело.

§ 2. АДсорбция на ГРАНИЦЕ РАСТВОР — ГАЗ

Растворенные вещества в зависимости от их природы могут концентрироваться на поверхности раствора (адсорбироваться) или переходить в объем раствора. Это приводит к изменению свойств поверхности, в частности поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение раствора σ почти всегда отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя σ_0 . Следует различать три возможных варианта влияния растворенного вещества на поверхностное натяжение растворителя: 1) растворенное вещество понижает поверхностное натяжение ($\sigma < \sigma_0$); 2) растворенное вещество повышает поверхностное натяжение ($\sigma > \sigma_0$); 3) растворенное вещество не изменяет поверхностного натяжения растворителя ($\sigma = \sigma_0$).

Вещества, которые уменьшают поверхностное натяжение растворителя, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение или его не изменя-

ющие, называются *поверхностно-неактивными* или *поверхностно-инактивными*. Деление растворенных веществ на поверхностно-активные и поверхностно-неактивные условно. Так, поверхностное натяжение воды уменьшится, если в ней растворить уксусную кислоту, т. е. уксусная кислота по отношению к воде является поверхностно-активным веществом. Эта же кислота при растворении ее в этилацетате несколько увеличивает поверхностное натяжение, т. е. по отношению к этилацетату уксусная кислота ведет себя как поверхностно-неактивное вещество. Добавление воды к уксусной кислоте также повышает поверхностное натяжение. Следовательно, вода по отношению к уксусной кислоте — поверхностно-неактивное вещество. Возможные типы зависимости поверхностного натяжения раствора от его концентрации показаны на рис. 57.

Поверхностно-активными веществами относительно воды являются многие органические соединения — жирные кислоты, их соли, спирты, амины.

Характерной особенностью строения молекул ПАВ является их дифильность.

Дифильные (обычно органические) молекулы состоят из двух частей: полярной группы и неполярного углеводородного радикала. Например, молекула уксусной кислоты имеет полярную группу — COOH и неполярный углеводородный радикал — CH_3 . К полярным группам, кроме — COOH , относятся группы — OH , — NH_2 , — SH , — CN , — NO_2 , — CHO , — SO_2OH . Эти группы хорошо гидратируются, т. е. являются гидрофильными. В отличие от них углеводородные радикалы гидрофобны и сольватируются молекулами неполярных жидкостей. Схематически дифильные молекулы изображают в виде символа — O , в котором прямой чертой обозначен углеводородный (неполярный) радикал, а кружком — полярная группа.

Относительно воды поверхностно-неактивными веществами являются все неорганические электролиты — соли, кислоты, щелочи. Примером органического вещества, практически не изменяющего поверхностного натяжения воды, может служить сахароза.

Поверхностное натяжение раствора — не аддитивная величина и зависимость σ от концентрации c на диаграмме состав — свойство (рис. 58), выража-

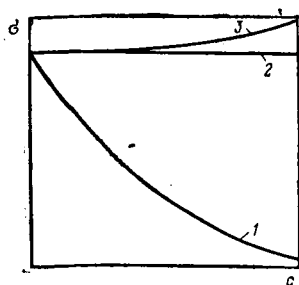


Рис. 57. Зависимость поверхностного натяжения раствора от его концентрации:

1 — для поверхностно-активного вещества; 2 — для вещества, не изменяющего поверхностное натяжение; 3 — для поверхностно-неактивного вещества

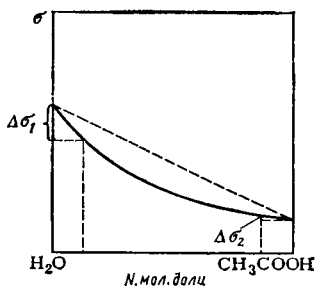


Рис. 58. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{COOH}$

ется не прямой, а вогнутой кривой. Характерно резкое снижение поверхностного натяжения $\Delta\sigma_1$ при добавлении к воде небольшого количества ПАВ (в данном случае уксусной кислоты) и очень незначительное повышение поверхностного натяжения $\Delta\sigma_2$ при добавлении воды к уксусной кислоте.

Резкое понижение поверхностного натяжения при незначительном увеличении концентрации ПАВ (в рассматриваемом примере при введении в воду уксусной кислоты) может быть объяснено только тем, что концентрация молекул ПАВ в поверхностном слое раствора значительно выше, чем концентрация в объеме, т. е. адсорбцией растворенного вещества на границе раздела раствор — газ. Между молекулами растворенного вещества, находящимися на поверхности, и его молекулами в объеме раствора, устанавливается динамическое равновесие. С ростом концентрации ПАВ в растворе увеличивается и содержание его на поверхности, т. е. увеличивается адсорбция.

Незначительное повышение поверхностного натяжения уксусной кислоты $\Delta\sigma_2$ при добавлении к ней воды объясняется тем, что молекулы поверхностно-неактивного вещества (воды), увеличивающие поверхностное натяжение, а следовательно, и поверх-

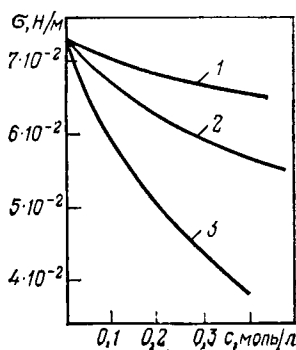
ностную энергию, переходят с поверхностного слоя в объем раствора. Концентрация их в поверхностном слое гораздо меньше, чем концентрация в объеме, т. е. в данном случае имеет место отрицательная адсорбция. Такая система также находится в динамическом равновесии и молекулы поверхностно-неактивного вещества, хотя бы в небольшой степени, в результате теплового движения попадают на поверхность.

Величина адсорбции Γ на границе раствор — газ определяется не как количество адсорбированного вещества на единице площади поверхности, а как избыток вещества в поверхностном слое, по сравнению с количеством вещества в таком же по толщине слое объемной фазы. Между избытком адсорбированного вещества в поверхностном слое Γ и концентрацией его в растворе c существует математическая зависимость, установленная Гиббсом и известная как *уравнение адсорбции Гиббса*:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} . \quad (\text{VII.2})$$

Входящее в это уравнение отношение $d\sigma/dc$ называется *поверхностной активностью*. Для поверхностно-активных веществ $d\sigma/dc < 0$, поэтому $\Gamma > 0$. Для поверхностно-неактивных веществ $d\sigma/dc > 0$ и $\Gamma < 0$, т. е. адсорбция отрицательная. Если поверхностное натяжение не изменяется при изменении концентрации растворенного вещества, то $d\sigma/dc = 0$ и $\Gamma = 0$.

Поверхностная активность дифильных молекул



ПАВ зависит от размера углеводородного радикала. Чем длиннее неполярная углеводородная цепь, тем больше молекул ПАВ из объема раствора переходит поверхность и тем значи-

Рис. 59. Влияние длины углеводородного радикала на поверхностное натяжение растворов одного гомологического ряда:

1 — уксусная; 2 — пропионовая; 3 — масляная

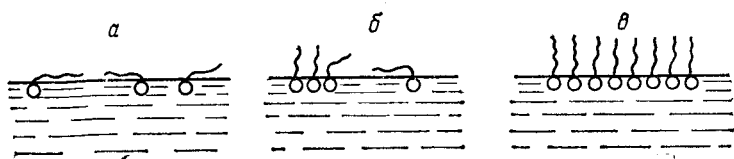


Рис. 60. Ориентация молекул ПАВ в адсорбционном слое
Концентрация ПАВ в растворе от *а* к *б* увеличивается

тельное снижается поверхностное натяжение (рис. 59).

Зависимость между длиной углеводородной цепи и способностью ПАВ снижать поверхностное натяжение сформулировано в виде правила, по которому увеличение длины цепи молекул ПАВ в данном гомологическом ряду на одну группу $-\text{CH}_2-$ вызывает возрастание поверхностной активности в 3—3,5 раза (правило Траубе*).

Молекулы ПАВ, состоящие из полярной группы и неполярного углеводородного радикала, на границе системы водный раствор — газ образуют адсорбционный слой толщиной в одну молекулу — *мономолекулярный слой*. Строение мономолекулярного слоя, т. е. расположение в нем молекул, зависит от концентрации раствора. При низких концентрациях ПАВ в растворе и соответственно в адсорбционном слое полярная группа дифильной молекулы погружена в воду, а ее гибкий углеводородный радикал лежит на поверхности воды, так как между молекулами воды и радикалом существуют силы притяжения (рис. 60 *а*). При увеличении концентрации раствора молекулы ПАВ сначала соединяются в агрегаты, в которых углеводородные радикалы ориентируются параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности воды (рис. 60 *б*), а затем вся поверхность жидкости покрывается мономолекулярным слоем вертикально ориентированных молекул (рис. 60 *в*). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе строение адсорбционного слоя, а также поверхностное натяжение не изменяются.

* Траубе Исидор (1860—1943), немецкий физикохимик.

Зная величину адсорбции Γ при образовании на поверхности мономолекулярного слоя, можно вычислить площадь S_0 , занимаемую одной молекулой:

$$S_0 = 1/(\Gamma \cdot N_A), \quad (\text{VII.3})$$

где N_A — постоянная Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; ΓN_A — число молекул, адсорбированных на единице площади поверхности.

Площадь S_0 не зависит от длины углеводородной цепи и определяется только полярной группой дифильной молекулы.

Задача

На поверхности воды 0,0001 г стеариновой кислоты $C_{17}H_{35}COOH$ образует мономолекулярный слой площадью 470 см². Плотность стеариновой кислоты $\rho = 0,85$ г/см³. Определите площадь, занимаемую одной молекулой кислоты, и длину молекулы. Молярная масса стеариновой кислоты $M = 284$ г/моль.

Решение. Находим величину адсорбции стеариновой кислоты по формуле (VII.1):

$$\Gamma = \frac{0,0001}{284 \cdot 470} = 7,49 \cdot 10^{-10} \text{ моль/см}^2.$$

Площадь, занимаемую одной молекулой, определяем по формуле (VII.3):

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma N_A}; \quad S_0 = \frac{1}{7,49 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,022 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2 = 0,22 \text{ нм}^2.$$

Масса m кислоты, образующей мономолекулярный слой площадью S , при длине молекулы l составит

$$m = S \rho l.$$

Отсюда находим длину молекулы кислоты:

$$l = m/(\rho S) = 0,0001/(470 \cdot 0,85) = 25 \cdot 10^{-8} \text{ см} = 2,5 \text{ нм}.$$

§ 3. АДсорбция на ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Адсорбционные процессы на границе между двумя несмешивающимися жидкостями, например воды и бензола, подобны процессам, протекающим на границе раствор — газ. При введении поверхностно-активного вещества в одну из жидкостей оно адсорбируется на границе раздела фаз и снижает межфазное поверхностное натяжение. Дифильные молекулы ПАВ своей полярной гидрофильной частью ориенти-

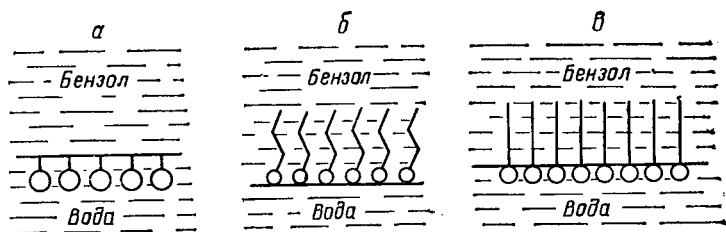


Рис. 61. Ориентация и положение дифильных молекул на границе вода — бензол

руются к полярной жидкости (воде), а неполярной гидрофобной частью — к неполярной жидкости (бензолу).

В зависимости от длины неполярного углеводородного радикала и вида полярной группы молекулы ПАВ, сохраняя ориентацию, будут находиться в одной из жидкостей (в бензоле или воде). При небольшом углеводородном радикале, как, например, в молекуле CH_3COOH , молекула втягивается в полярную среду (воду) (рис. 61 а). С увеличением длины цепи радикала усиливается влияние неполярной группы и ПАВ будет растворяться в неполярной жидкости (бензоле) (рис. 61 б). Если дифильная молекула обладает одинаковым сродством как к полярной, так и к неполярной среде, то она будет располагаться на границе раздела фаз (рис. 61 в).

§ 4. АДсорбция НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ГАЗ

Адсорбция газов и паров твердыми адсорбентами была известна давно. Еще во второй половине XVIII в. итальянский химик Фонтана и шведский химик Шееле одновременно установили способность свежепрокаленного угля поглощать газы. Особенно интенсивно адсорбцию газов исследовали в начале XX в., в период первой мировой войны, главным образом в связи с необходимостью создания противогаза.

Адсорбция газа на твердом адсорбенте идет самопроизвольно. Одновременно с адсорбцией протекает противоположный процесс — десорбция — переход адсорбированных молекул в газовую фазу. При ра-

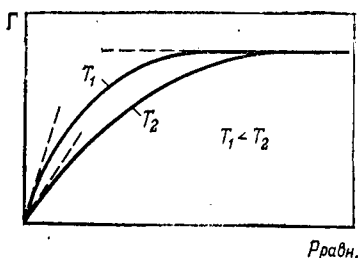


Рис. 62. Изотермы адсорбции

венстве скоростей этих двух процессов наступает динамическое равновесие, аналогичное состоянию равновесия между жидкостью и насыщенным паром (испарением и конденсацией), т. е. число молекул, адсорбирующихся на поверхности твердого тела, равно числу молекул, десорбирующихся с той же поверхности за одинаковые промежутки времени. При равновесии концентрация газа в окружающей среде (его давление) и концентрация газа на поверхности адсорбента постоянны. С увеличением давления газа до определенного предела возрастает и адсорбция.

На адсорбционное равновесие большое влияние оказывает температура. С повышением температуры адсорбция уменьшается в результате усиления теплового движения молекул. Понижение температуры, наоборот, приводит к увеличению адсорбции. Поэтому адсорбционное равновесие всегда рассматривают при постоянной температуре. Графическая зависимость величины адсорбции от равновесного давления (концентрации) при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции*.

На рис. 62 показаны две изотермы адсорбции, отвечающие температурам T_1 и T_2 , причем $T_1 < T_2$. Изотерма обычно состоит из трех участков. При малых давлениях изотерма прямолинейна, т. е. адсорбция возрастает пропорционально равновесному давлению. При достаточно больших давлениях изотерма имеет вид горизонтальной прямой, т. е. с увеличением давления адсорбция не изменяется. Это предел адсорбции, отвечающей полному насыщению поверхности адсорбента молекулами адсорбтива. Средний участок изотермы соответствует еще неполному насыщению поверхности. Изотерма для более высокой температуры T_2 лежит ниже изотермы для температуры T_1 , но по характеру они одинаковы. Предел адсорбции не зависит от температуры, но при более

Рис. 63. Изотерма адсорбции в логарифмических координатах

высокой температуре он наступает при большем равновесном давлении.

По форме изотерма адсорбции напоминает параболу и поэтому для ее аналитического выражения Фрейндлихом* было предложено эмпирическое уравнение

$$x/m = Kp^{1/n}, \quad (\text{VII.4})$$

где x — количество адсорбированного газа; m — масса адсорбента; p — равновесное давление газа; K и $1/n$ — постоянные.

Уравнение Фрейндлиха применимо для сравнительно небольшого интервала средних значений давления, в котором изотерма адсорбции имеет вид кривой. Оно не применимо для описания адсорбции при очень малых и больших давлениях, когда изотерма адсорбции прямолинейна.

Логарифмируя уравнение Фрейндлиха, получим уравнение прямой

$$\lg \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \lg p + \lg K.$$

По графику этого уравнения, построенного в координатах $\lg(x/m) - \lg p$ (рис. 63), легко найти постоянные $1/n$ и K .

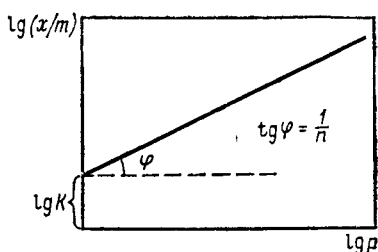
§ 5. ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДсорбЦИИ

Адсорбция газов на твердом адсорбенте — простейший вариант адсорбции и для нее Ленгмюром* была предложена теория, получившая название теории мономолекулярной адсорбции. В основе этой теории лежат следующие основные положения.

1. Адсорбция молекул происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на определенных ее участках — адсорбционных центрах.

2. Каждый адсорбционный центр может удерживать только одну молекулу адсорбтива, т. е. адсорб-

* Фрейндлих Герберт (1880—1941), немецкий физикохимик.



тив распределяется на адсорбенте мономолекулярным слоем.

3. Адсорбированные молекулы удерживаются адсорбционными центрами в течение только определенного времени, затем отрываются и переходят в газовую фазу. При повышении температуры среднее время пребывания молекул на поверхности сокращается, следовательно, уменьшается адсорбция.

Исходя из этих положений, Ленгмюр получил уравнение адсорбции, которое имеет следующий вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \frac{bp}{1 + bp}, \quad (\text{VII.5})$$

где Γ — адсорбция; $\Gamma_{\text{макс}}$ — предельная адсорбция; p — равновесное давление; b — постоянная.

Уравнение Ленгмюра достаточно хорошо описывает изотерму адсорбции в широком интервале давлений. При очень малых (по сравнению с единицей) значениях давления в знаменателе уравнения (VII.5) можно пренебречь произведением bp . Тогда уравнение принимает вид $\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \cdot bp$, т. е. величина адсорбции прямо пропорциональна давлению. При больших значениях давления можно пренебречь единицей (по сравнению с произведением bp), тогда $\Gamma = \Gamma_{\text{макс}}$. Это означает, что количество адсорбированного вещества достигло предела и уже не зависит от давления.

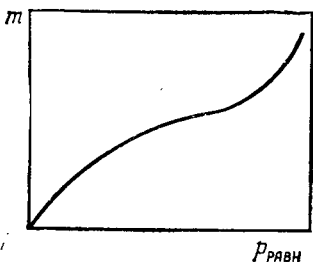
§ 6. КАПИЛЛЯРНАЯ КОНДЕНСАЦИЯ

Процесс сорбции паров твердыми пористыми адсорбентами включает две стадии. На первой стадии при невысоких давлениях пар адсорбируется на стенках капилляров и конденсируется. В самых тонких капиллярах или в сужениях капилляров переменного сечения слои конденсата соединяются и, если жидкость хорошо смачивает поверхность твердого тела, поверхность жидкости на границе с паром образует вогнутый мениск. Известно, что давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости меньше давления пара над плоской поверхностью.

* Ленгмюр Ирвинг (1881—1957), американский физикохимик, лауреат Нобелевской премии (1932).

Рис. 64. Изотерма сорбции при капиллярной конденсации
 m — масса сорбированного вещества

В результате пар, который, находясь над плоской поверхностью, является насыщенным, оказывается перенасыщенным при контакте с вогнутой поверхностью жидкости и конденсируется.



На второй стадии сорбции пара идет заполнение капилляров жидкостью — капиллярная конденсация. Заполнение капилляров начинается с наиболее мелких и постепенно, с увеличением равновесного давления, распространяется на более крупные.

Изотерма сорбции при наличии капиллярной конденсации имеет S-образную форму (рис. 64). При малых давлениях кривая представляет собой обычную изотерму адсорбции, с приближением к пределу адсорбции она резко поднимается вверх. Этот участок соответствует количеству сорбированного вещества в результате капиллярной конденсации.

Явление адсорбции с последующей капиллярной конденсацией используют на практике для улавливания и возвращения в производство летучих растворителей, например, этанола при получении пектина. Пектин осаждают из кислотной вытяжки свекловичного жома этанолом. Для промывки пектина также используют спирт. При этих операциях испаряется ~2 л спирта в расчете на 1 кг пектина. Для возвращения спирта в производство воздух, насыщенный парами спирта, пропускают через слой пористого адсорбента — активного угля, на котором идет сначала адсорбция, а затем капиллярная конденсация спирта. После насыщения адсорбента через него пропускают горячий водяной пар и водно-спиртовую паровую смесь конденсируют в холодильнике.

§ 7. АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО — РАСТВОР. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Первые исследования по адсорбции из растворов принадлежат Т. Е. Ловицу* (1785 г.). Он впервые

* Ловиц Товий Егорович (1757—1804), русский химик и фармацевт.

предложил применять уголь для очистки спирта от сивушных масел и для удаления из воды неприятно пахнущих веществ (дезодорация воды).

Адсорбция из растворов на твердом адсорбенте — более сложный процесс, чем адсорбция газов. Растворы являются, как минимум, двухкомпонентными системами, состоящими из растворенного вещества и растворителя. Поэтому адсорбция из растворов определяется не только силами взаимодействия между молекулами растворенного вещества и адсорбентом, но и взаимодействием растворитель — адсорбент и растворитель — растворенное вещество. Если растворенное вещество представляет собой электролит, то процесс адсорбции осложняется еще и тем, что в этом случае адсорбируются ионы, несущие электрический заряд.

Адсорбция молекулярно растворенного вещества в зависимости от его равновесной концентрации характеризуется обычной (как и для газов) изотермой адсорбции. Изотерма адсорбции из разбавленных растворов достаточно хорошо описывается уравнением Фрейндлиха (VII.4) или уравнением Ленгмюра (VII.5):

$$x/m = Kc^{1/n}; \quad \Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \frac{bc}{1 + bc},$$

где c — равновесная концентрация вещества в растворе.

В отличие от адсорбции газов при адсорбции из растворов равновесие наступает не так быстро, особенно на мелкопористых адсорбентах. Перемешивание раствора мало влияет на скорость достижения равновесия, так как она определяется, главным образом, скоростью диффузии молекул растворенного вещества в поры адсорбента. Повышение температуры вызывает снижение адсорбции из растворов, но в значительно меньшей степени, чем адсорбцию газов.

Большое влияние на адсорбцию из растворов оказывают природа адсорбента, растворителя и растворенного вещества.

В качестве адсорбентов наиболее часто применяют древесный или костный уголь, силикагель, глины, пористые стекла. Обычный древесный уголь имеет невысокую адсорбционную способность, так как поры

его заполнены смолами и продуктами неполного сгорания, образующимися при его получении. Для повышения адсорбционной способности угля его активируют, нагревая в атмосфере водяного пара и тем самым освобождая поры его от ненужных веществ. Удельная поверхность активного угля, т. е. суммарная поверхность всех пор 1 кг угля, может достигать 10^6 м^2 .

Другим широко применяемым адсорбентом является силикагель. Его получают, высушивая студень поликремниевой кислоты; по химическому составу это диоксид кремния. Силикагель выпускается в виде пористых крупинок, удельная поверхность составляет $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Адсорбентом нового типа являются пористые стекла, получаемые при удалении из стекол щелочных и щелочноземельных компонентов. Широко используются как адсорбенты предварительно активированные кислотой глины — бентониты, осадочные горные породы — диатомит (кизельгур), трепел. Их применяют для очистки сиропов, соков, масел, нефтепродуктов.

Все адсорбенты можно разбить на два основных типа: гидрофильные, хорошо смачиваемые водой, и гидрофобные, которые не смачиваются водой, но смачиваются неполярными органическими жидкостями. К гидрофильным адсорбентам относятся силикагель, глины, пористое стекло. Их не следует применять при адсорбции растворенных веществ из водных растворов, так как они лучше адсорбируют растворитель — воду. Эти адсорбенты целесообразнее использовать при адсорбции из неводных растворов. Гидрофобные адсорбенты — активный уголь, графит, тальк — хорошо адсорбируют вещества из водных растворов.

Большое значение для адсорбции имеет пористость адсорбента. Чем она выше, т. е. чем меньше поры, тем больше удельная поверхность сорбента и больше его адсорбционная активность. Однако это справедливо только в том случае, если молекулы растворенного вещества по размерам невелики и могут легко проникать в поры адсорбента. С увеличением пористости адсорбента возрастает число узких пор и крупные молекулы адсорбтива не могут про-

никнуть в них. В этом случае увеличение пористости ведет к уменьшению адсорбции.

Как уже было сказано, молекулы растворителя также могут адсорбироваться на твердом адсорбенте и, соответственно, чем лучше адсорбируется растворитель, тем хуже будет адсорбироваться растворенное вещество.

Жидкости, хорошо смачивающие поверхность твердых тел, обычно имеют небольшое поверхностное натяжение. Из всех применяемых растворителей вода имеет самое высокое поверхностное натяжение, поверхностное натяжение органических растворителей значительно ниже. Поэтому, как правило, адсорбция лучше идет из водных растворов и хуже из растворов с органическими растворителями.

На адсорбцию влияет также способность растворителя растворять адсорбтив. Чем лучше растворитель растворяет адсорбтив, тем адсорбция из раствора идет хуже.

Адсорбция зависит и от строения молекул адсорбтива.

Дифильные молекулы растворенного вещества при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности так, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная — к неполярной. Например, при адсорбции органической кислоты из ее водного раствора на неполярном адсорбенте — угле, молекулы ее будут ориентироваться, как показано на рис. 65а. При адсорб-

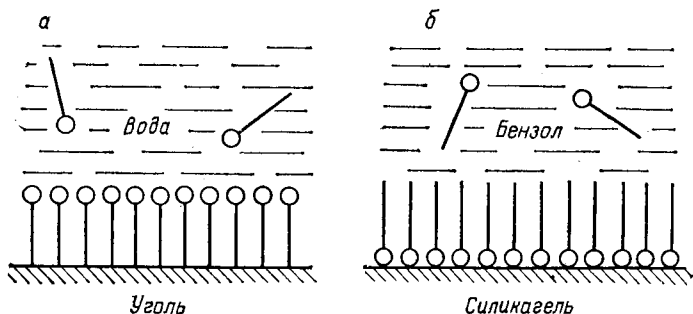


Рис. 65. Ориентация дифильных молекул на поверхности адсорбентов:

а — адсорбция на неполярном адсорбенте из полярного растворителя; б — адсорбция на полярном адсорбенте из неполярного растворителя

Рис. 66. Изотермы адсорбции жирных кислот:

1 — муравьиная; 2 — уксусная; 3 — пропионовая

ции этой же кислоты из ее раствора в бензоле (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте — силикагеле, ориентация будет другой (рис. 65 б).

Адсорбция на неполярном адсорбенте дифильных молекул веществ одного и того же гомологического ряда из водного раствора возрастает с увеличением длины углеводородной цепи (рис. 66). Эта зависимость не распространяется на адсорбцию на мелкопористых адсорбентах, диаметр пор которых соизмерим с размерами молекул адсорбтива.

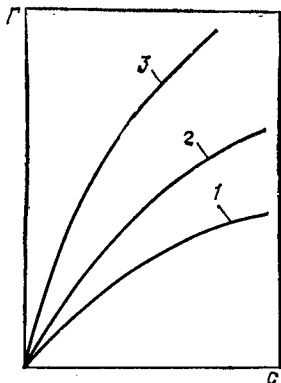
В общем случае можно считать, что гидрофобные адсорбенты (уголь, тальк) должны лучше адсорбировать органические (дифильные) вещества из водных растворов. Гидрофильные адсорбенты (силикагель, глины) должны лучше адсорбировать их из неполярных или слабополярных жидкостей.

На практике уголь обычно применяют как адсорбент для водных растворов. Например, в спиртовом производстве из водно-спиртовой смеси адсорбцией на угле удаляют сивушные масла. В сахарной и крахмало-паточной промышленности углем обесцвечивают сахарные и глюкозные сиропы.

Гидрофильные адсорбенты, например, глины и кизельгур, используют как адсорбенты при рафинации жиров — очистке жиров от свободных жирных кислот, смолистых и красящих веществ.

§ 8. АДСОРБЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Сильные электролиты в водных растворах практически полностью диссоциированы на ионы, и, как правило, на твердом адсорбенте из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного вида. Избирательность адсорбции, т. е. преимущественная адсорб-



ция из раствора или катиона, или аниона, зависит от природы ионов, их заряда, радиуса и степени гидратации и от природы адсорбента. Чем больше заряд иона, тем лучше он адсорбируется. Из ионов одинаковой зарядности лучше адсорбируется ион наибольшего радиуса, он же имеет и наименьшую степень гидратации. Гидратная оболочка препятствует адсорбции ионов и чем меньше степень гидратации, тем ион адсорбируется лучше.

Большое значение для адсорбции ионов имеет природа адсорбента. Ионы обычно адсорбируются на поверхности твердых тел, построенных из ионов (с ионной кристаллической решеткой) или из полярных молекул, т. е. на гидрофильных адсорбентах. На гидрофобных адсорбентах электролиты или совсем не адсорбируются, или адсорбируются очень плохо.

Адсорбция ионов на поверхности кристаллического твердого тела подчиняется правилу *Фаянса** — *Панета***, по которому из раствора адсорбируется тот из ионов, который входит в состав кристаллической решетки адсорбента или может образовывать с одним из ионов решетки малорастворимое соединение.

На практике наиболее часто наблюдается адсорбция ионов на поверхности кристалла. Представим себе, что в раствор иодида калия внесены кристаллы иодида серебра (рис. 67 а). На поверхности этих кристаллов в определенном порядке расположены ионы Ag^+ и I^- . Раствор содержит ионы K^+ и I^- . Иодид-ионы, которые могут образовывать с ионами серебра, находящимися в кристаллической решетке, малорастворимое соединение, будут адсорбироваться из раствора на поверхности кристалла, создавая на ней избыток отрицательных зарядов. Ионы калия не адсорбируются, так как они не образуют с иодид-ионами твердого тела малорастворимого соединения, но под действием электростатического притяжения будут располагаться вблизи поверхности. Иодид-ионы, сорбированные поверхностью, и ионы калия, нахо-

* Фаянс Казимир (1887—1975), американский физикохимик,

** Панет Фридрих (1887—1958), немецкий химик,

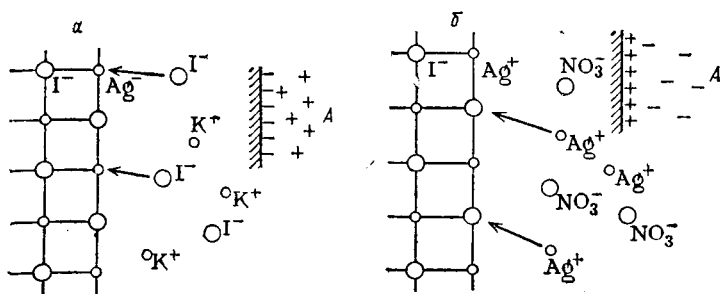


Рис. 67. Схемы адсорбции иодид-ионов (а) и ионов серебра (б) на поверхности кристалла иодида серебра

А — двойной электрический слой

дящиеся в жидкой фазе, образуют двойной электрический слой.

Если кристаллы AgI находятся в контакте с раствором AgNO_3 , то на поверхности кристаллов будут адсорбироваться ионы Ag^+ , ионы NO_3^- остаются в жидкой фазе (рис. 67 б).

В рассмотренном выше примере ионной адсорбции на поверхности кристаллов AgI адсорбируются ионы, входящие в состав кристаллической решетки, т. е. идет как бы ее достраивание. В принципе, адсорбироваться могут и другие ионы, находящиеся в растворе, в особенности если эти ионы изоморфны ионам кристаллической решетки. Например, с ионом I^- изоморфны ионы Cl^- и Br^- и они также могут адсорбироваться на кристалле иодида серебра.

§ 9. ИОНООБМЕННАЯ АДсорбция

Ионообменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой — адсорбентом. Твердая фаза, практически нерастворимая в воде, поглощает из раствора ионы одного знака (катионы или анионы) и вместо них посылает в раствор эквивалентное число других ионов того же знака. Такой обменный ионный процесс аналогичен обменным химическим реакциям, но только протекающим на поверхности твердой фазы.

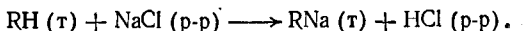
Вещества, способные к ионному обмену, получили название *ионитов*. В зависимости от того, какой вид

ионов участвует в обмене, иониты делят на катиониты и аниониты. Катиониты способны обменивать катионы, в том числе и ион водорода, аниониты обменивают анионы, в том числе гидроксид-ион.

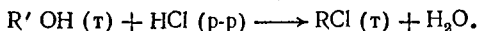
Ионообменная адсорбция имеет большое значение для земледелия, так как от природы поглощенных почвой катионов зависит ее плодородие. Исследуя обмен ионов почвами, К. К. Гедройц* установил, что этот процесс происходит в строго эквивалентных соотношениях, т. е. поглощение почвой какого-либо иона сопровождается выделением из нее в раствор другого иона в строго эквивалентных количествах. К обмену ионов способны не только почвы, но и ряд природных веществ, в частности силикаты.

Широкое применение ионообменная адсорбция получила с развитием синтетических ионитов на основе органических смол.

Наиболее важное техническое использование ионитов — это получение в производственных условиях деминерализованной воды, т. е. воды, не содержащей растворенных солей, в том числе солей жесткости. Для полного обессоливания воды ее последовательно пропускают через катионитовый и анионитовый фильтры. Катионит содержит способный к обмену H^+ (H-форма катионита), анионит должен быть в OH-форме. При контакте с катионитом вода, в которой растворен, например хлорид натрия, обменивает катион (ион натрия) на ион водорода с получением раствора хлороводородной кислоты:



При последующей обработке воды анионитом в OH-форме поглощаются анионы (хлорид-ионы):



где RH и $R'OH$ — смола, способная к обмену катионов или анионов, соответственно.

Подобные процессы протекают при удалении из воды и других солей.

После использования иониты могут быть восстановлены — *регенерированы* — обработкой растворами

* Гедройц Константин Каэтанович (1872—1932), советский почвовед-агрохимик, академик.

серной или хлороводородной кислот (катионит) или растворами гидроксида натрия или карбоната натрия (анионит). Промышленные иониты обладают высокой механической и химической стойкостью, они выдерживают сотни регенерационных циклов.

Иониты нашли также широкое применение для очистки промышленных сточных вод. В сточных водах многих производств содержатся ионы тяжелых металлов — хрома, меди, свинца и т. д. Все они очень вредны для живых организмов окружающей среды и в то же время представляют ценность для хозяйства. Обычные методы удаления их из сточных вод, например осаждением, малоэффективны и дороги, так как содержание этих металлов в сточных водах мало. Наиболее удобна обработка таких сточных вод катионитом, причем можно использовать катионит, содержащий не ион водорода, а, например, ион натрия. Ионы тяжелых металлов, обмениваясь на ион натрия, поглощаются катионитом, из которого их можно легко извлечь.

В сахарной промышленности иониты применяют для очистки диффузионного сока от электролитов — патокообразователей, что позволяет повысить выход сахара и уменьшить количество менее ценной патоки. В молочной промышленности катиониты используют для частичного удаления из молока ионов кальция и магния с заменой их на ионы калия и натрия. Такое «ионитное» молоко предназначено для питания детей. Иониты можно использовать и для удаления из молока радиоактивных веществ. Анионитной обработкой можно удалить из фруктовых соков кислоты, имеющие неприятный вкус, например яблочную, и заменить их другими.

§ 10. АДСОРБЦИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ. ХРОМАТОГРАФИЯ

На практике часто приходится проводить адсорбцию на твердом адсорбенте из растворов, содержащих несколько растворенных веществ. В этом случае все вещества в той или иной степени будут адсорбироваться. Соотношение, в котором адсорбируются компоненты смеси, определяется их концентрациями и способностью каждого компонента адсорбировать-

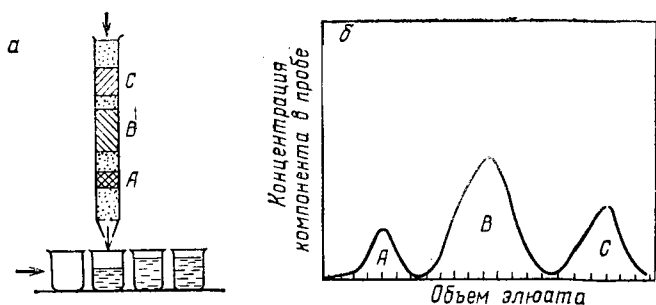


Рис. 68. Принципиальная схема хроматографической установки (а) и адсорбционная хроматограмма (б)

ся на данном адсорбенте. Чем выше концентрация компонента в растворе, тем он в большем количестве будет адсорбироваться. Если же вещество и в чистом виде обладает слабой адсорбционной активностью относительно выбранного адсорбента, то оно будет плохо адсорбироваться и из смеси.

Эти закономерности адсорбции веществ из многокомпонентных растворов легли в основу хроматографии — метода разделения и анализа многокомпонентных смесей. Впервые этот метод был применен М. С. Цветом* (1903 г.) для разделения на составные компоненты сложного растительного пигмента — хлорофилла. Пропуская раствор хлорофилла через слой оксида алюминия, помещенного в стеклянную трубку (колонку), М. С. Цвет обнаружил, что отдельные компоненты этого сложного вещества адсорбируются на разных уровнях по высоте колонки. В верхней части накапливается компонент, обладающий наибольшей адсорбционной способностью (рис. 68 а, компонент С), последующие зоны соответствуют компонентам со все более уменьшающейся адсорбционной способностью. Так как отдельные компоненты хлорофилла окрашены, то эти зоны легко различить по окраске. Такой окрашенный столбик адсорбента М. С. Цвет назвал хроматограммой, а сам метод анализа — *хроматографическим*.

* Цвет Михаил Семенович (1782—1919), русский ботаник и биохимик.

С помощью хроматографического метода можно разделять сложные органические вещества, даже близкие по строению, а также неорганические соединения. Разделяемую смесь веществ пропускают через хроматографическую колонку (слой адсорбента в стеклянной трубке). В зависимости от адсорбционной способности вещества распределяются в хроматографической колонке по высоте слоя адсорбента, образуя ряд хроматографических зон. При последующем промывании адсорбента чистым растворителем зоны адсорбированных компонентов постепенно перемещаются вниз. С наибольшей скоростью движется зона компонента, обладающего наименьшей адсорбционной способностью (рис. 68 б, компонент А), медленнее всех смещается верхняя зона компонента с наилучшей адсорбируемостью. Растворитель пропускают через адсорбент до тех пор, пока все зоны, образованные компонентами, не выйдут из нее. Постоянно отбирая пробы выходящей из колонки жидкости (элюата) и определяя в них содержание компонента, получают адсорбционную хроматограмму. По ней можно сделать вывод о числе компонентов в смеси и об их относительном содержании.

Хроматография очень широко применяется для разделения витаминов, аминокислот, ферментов, лекарственных и других веществ.

§ 11. СМАЧИВАНИЕ

К поверхностным явлениям относится и смачивание (или несмачивание) поверхности твердого тела жидкостью. При нанесении капли жидкости на твердую поверхность возникают силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела. Если эти силы притяжения больше, чем силы притяжения между молекулами жидкости, то капля жидкости растечется по поверхности, т. е. жидкость смачивает твердое тело. Если силы притяжения между молекулами жидкости больше, чем между молекулами жидкости и твердого тела, то жидкость плохо смачивает или не смачивает поверхность.

От степени смачивания (несмачивания) зависит форма капли. Угол, который капля жидкости обра-

зует с поверхностью, называется *углом смачивания*, или *краевым углом*. При смачиваемости этот угол θ острый, при несмачиваемости — тупой (рис. 69). Если поверхность смачивается водой, то ее называют *гидрофильной*. К веществам с гидрофильной поверхностью относятся, например, алмаз, кварц, стекло, целлюлоза. Поверхности, смачиваемые неполярными жидкостями, являются *гидрофобными*, или *олеофильными*. К ним относятся поверхности парафина и других твердых углеводородов, талька, графита, серы.

Поверхности можно искусственно придать свойство смачиваться или не смачиваться какой-либо жидкостью. Увеличение или снижение способности поверхности смачиваться водой называется соответственно гидрофилизацией или гидрофобизацией. Например, для улучшения смачиваемости водой поверхности какого-либо углеводорода к воде добавляют поверхностно-активное вещество. ПАВ адсорбируется на гидрофобной поверхности своим неполярным радикалом, а полярной, гидрофильной частью ориентируется к воде. Если адсорбционное взаимодействие достаточно прочно, то гидрофобная поверхность покрывается мономолекулярным слоем молекул ПАВ, гидрофильные группы которых находятся снаружи. В таком случае поверхность будет смачиваться водой, т. е. станет гидрофильной (рис. 70 а). По этому же механизму осуществляется гидрофобизация поверхности. При этом молекулы ПАВ адсорбируются своей полярной группой, а углеводородная неполярная часть молекул сообщит поверхности гидрофобные свойства (рис. 70 б).

Смачивание играет важную роль в различных технологических процессах, например, при обогащении руд, углей. К суспензии бедной руды в воде добавляют специальное поверхностно-активное вещество, которое гидрофобизирует поверхность частиц цен-

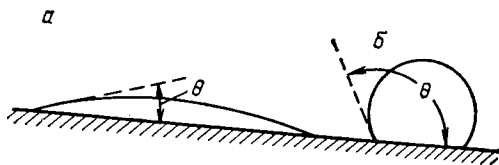


Рис. 69. Краевые углы при смачивании (а) и несмачивании (б)

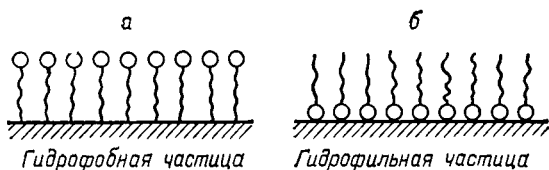


Рис. 70. Схема, поясняющая механизм гидрофилизации (а) и гидрофобизации (б) поверхности твердой частицы

ной породы и понижает их смачиваемость водой. Пустая порода — кварц, силикаты, известняк — гидрофильна, она смачивается водой и тонет. При пропускании через такую суспензию воздуха гидрофобизированные частицы прилипают к пузырькам воздуха и всплывают. Таким образом, на поверхности суспензии концентрируются твердые частицы ценной породы. Этот процесс разделения частиц суспензии называется *флотацией*.

Флотацию применяют в пищевой промышленности, в частности крахмалопаточной. Основным сырьем для производства крахмала служит кукурузное зерно, содержащее ~70% крахмала, белок и жир. Для выделения крахмала зерно измельчают и получают суспензию, которая состоит из воды, крахмальных зерен и глютена (частиц белка). Зерна крахмала и частицы глютена содержат небольшое количество свободных жирных кислот. В крахмале молекулы жирных кислот находятся в середине крахмального зерна и не влияют на смачивание его поверхности водой, а в частице глютена они концентрируются на поверхности, гидрофобизируя ее. При пропускании через суспензию пузырьков воздуха частицы глютена прилипают к ним и всплывают, образуя на поверхности легко удаляемую пену.

Большое значение имеет смачивание при механической обработке материалов — резании, сверлении, шлифовке. Такие твердые тела, как металлы, горные породы, стекло, не являются сплошными системами, они пронизаны трещинами различной толщины, особенно в зонах, прилегающих к поверхности. Под влиянием внешних нагрузок эти трещины могут расширяться, и тело может разрушиться. При снятии нагрузки трещины могут «захлопываться», смыкать-

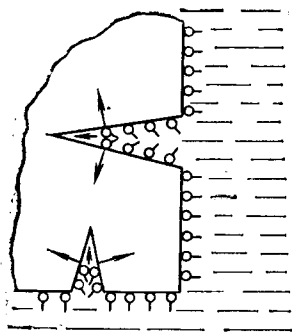


Рис. 71. Схема, поясняющая механизм адсорбционного понижения твердости.

ся и в результате совсем исчезать. При механической обработке твердого тела в жидкости, смачивающей его, жидкость, попадая в возникающие и развивающиеся микрощели, препятствует их закрыванию. Поэтому разрушение твердых тел протекает легче в жидкости, а не на воздухе. Гидрофильные тела (кварц, силикаты, стекло) легче разрушаются в воде, а такие вещества, как графит, уголь, металлы, выгоднее обрабатывать в неполярных жидкостях. Если в жидкости растворено поверхностно-активное вещество, то молекулы его, проникая вглубь микротрещин и адсорбируясь на стенках, перемещаются к вершине трещин, стремясь их раздвинуть, т. е. способствуют разрушению тела (рис. 71).

Явление облегчения механической обработки твердого тела под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ получило название адсорбционного понижения твердости или эффекта Ребиндера*, а вещества, снижающие прочность материалов, называются понизителями твердости.

Вопросы для повторения

1. Чем отличается адсорбция от абсорбции?
2. Какие вещества называются поверхностно-активными?
3. Какое строение имеют дифильные молекулы?
4. Как изменяется поверхностная активность от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ?
5. Какие факторы влияют на адсорбцию газов твердыми адсорбентами? Что такое изотерма адсорбции?
6. Какие положения лежат в основе теории мономолекулярной адсорбции?
7. Чем отличается адсорбция паров на пористых адсорбентах от адсорбции газов?

* Ребиндер Петр Александрович (1898—1972), советский физико-химик, академик. Лауреат Государственной премии СССР, Герой Социалистического Труда.

8. Как влияет на молекулярную адсорбцию из растворов природа растворителя, адсорбента, растворенного вещества?

9. Почему при некоторых пищевых отравлениях рекомендуются принимать таблетки активного угля?

10. Какой из ионов электролита будет адсорбироваться на твердом теле?

11. В чем особенность ионообменной адсорбции? Что такое иониты и где их можно применять?

12. На каком принципе основан хроматографический метод анализа? Каковы преимущества этого метода анализа?

13. Как можно придать поверхности способность смачиваться водой (бензолом)?

ГЛАВА VIII

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ.

ОПТИЧЕСКИЕ

И МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

§ 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

По размеру частиц золи занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами — порошками, суспензиями, эмульсиями. Поэтому все методы получения коллоидных систем можно разбить на две основные группы: 1) диспергирование — дробление крупных частиц грубодисперсных систем до коллоидной дисперсности; 2) конденсация — соединение атомов, ионов или молекул в более крупные частицы (агрегаты) коллоидных размеров.

Истинный раствор (размер частиц 10^{-8} см)	→ Коллоидный раствор (размер частиц $10^{-7} - 10^{-6}$ см)	← Грубодисперсная система (размер частиц $> 10^{-6}$ см)
--	---	--

Методы конденсации

Методы диспергирования

К общим условиям получения коллоидных систем независимо от применяемых методов относятся следующие: 1) нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде; 2) достижение коллоидной дисперсности частицами дисперсной фазы; 3) наличие в системе, в которой образуются частицы дисперсной фазы, третьего компонента — стабилизатора, который сообщает коллоидной системе агрегативную устойчивость. Стабилизаторами могут

служить вещества, специально вводимые в дисперсионную среду (электролиты, поверхностно-активные вещества), или продукты взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой. Вокруг коллоидных частиц молекулы стабилизатора создают адсорбционный защитный слой, предохраняющий частицы от агрегирования.

При соблюдении всех условий синтеза коллоидных систем любое вещество можно получить в коллоидном состоянии. Например, хлорид натрия можно получить в коллоидном состоянии при диспергировании его в бензоле, в котором он не растворяется и не дает истинного раствора. Сера, которая хорошо растворяется в этаноле с образованием истинного раствора, в воде дает только коллоидный раствор, так как в ней она не растворяется.

Коллоидное состояние характеризуется следующими основными признаками: определенными размерами частиц дисперсной фазы (от 10^{-7} до 10^{-5} см), гетерогенностью и многокомпонентностью.

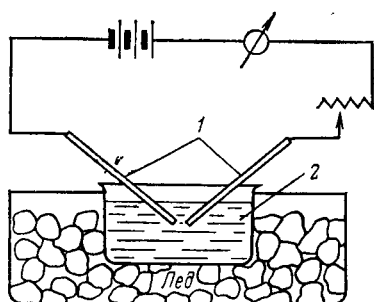
Методы диспергирования. Наиболее широко применяется механическое диспергирование, при котором крупные частицы суспензий, эмульсий или порошков раздавливают, дробят или растирают. Диспергирование твердых тел в жидкой среде всегда более эффективно, чем «сухое» дробление, так как жидкости, смачивающие твердое тело, способствуют снижению его прочности при механической обработке. Введение в жидкость поверхностно-активных веществ или электролитов еще в большей степени способствует диспергированию (эффект Ребиндера). В лабораторных и промышленных условиях механическое диспергирование проводят на мельницах или дробилках различных типов. Для более тонкого измельчения применяют специальные коллоидные мельницы.

Следует иметь в виду, что методами механического диспергирования даже в присутствии стабилизатора можно получать дисперсные системы только с частицами размером, приближающимся к коллоидным.

К методам механического диспергирования относится также дробление под действием ультразвука. Таким путем можно получить органозоли легкоплав-

Рис. 72. Схема прибора для электрического диспергирования:

1 — металлические электроды;
2 — сосуд с охлаждаемой водой



ких металлов, гидрозолы серы, графита, различных полимеров.

Метод электрического диспергирования основан на образовании вольтовой дуги между электродами из расплавленного металла, помещенными в охлаждаемую воду (рис. 72). Этот метод относят к диспергированию условно, так как при температуре вольтовой дуги металлы испаряются, а затем пары конденсируются в холодной жидкости.

Также условно к методам диспергирования относят метод пептизации. Он заключается в том, что к свежеприготовленному рыхлому осадку диспергируемого вещества прибавляют раствор электролита (стабилизатора), под действием которого частицы осадка отделяются друг от друга и переходят во взвешенное состояние, образуя золь. В принципе, процесс дробления в этом методе не осуществляется, так как частицы осадка уже должны иметь коллоидную дисперсность, а прибавленный электролит — стабилизатор — только придает системе агрегативную устойчивость. Таким методом, например, можно получить красно-коричневый гидрозоль гидроксида железа. Для этого сначала выделяют осадок гидроксида железа, тщательно его промывают, затем переносят в колбу с дистиллированной водой и добавляют немного раствора хлорида железа (III). Через некоторое время осадок переходит в состояние золя.

Методы конденсации. К этой группе методов относят получение золь конденсацией паров, заменой растворителя и с помощью различных химических реакций.

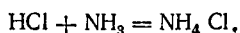
Наиболее наглядным примером получения золь конденсацией паров является образование тумана (дыма). При понижении температуры давление пара может стать больше его равновесного давления над

жидкостью (или над твердым телом). Вследствие этого в газовой фазе образуются крупные агрегаты молекул в виде капелек жидкости (туман) или твердых частиц (дым). Так, например, получают маскировочный дым при охлаждении паров P_2O_5 .

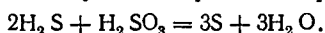
Метод замены растворителя состоит в том, что к истинному раствору какого-либо вещества добавляют в большом объеме другую жидкость, которая является для этого вещества плохим растворителем, но хорошо смешивается с исходным растворителем. Например, если к истинному раствору серы в этаноле прибавить много воды, то молекулы серы будут образовывать агрегаты — частицы дисперсной фазы золя серы, так как сера плохо растворяется в водно-спиртовой смеси. Образование золь объясняется помутнение одеколona и духов при введении в них воды.

Коллоидные системы можно получить в результате химических реакций почти всех типов: реакций обмена, окислительно-восстановительных, гидролиза и др. Обязательными условиями получения коллоидных систем в этом случае является образование малорастворимого вещества, низкая концентрация реагирующих веществ и для реакции между растворенными веществами — избыток одного из реагентов, который необходим как стабилизатор коллоидной системы.

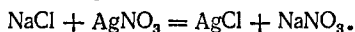
Типичный пример получения коллоидной системы — образование белого аэрозоля хлорида аммония в результате реакции между газообразным хлоридом водорода и аммиаком:



При окислении сероводорода сернистой кислотой образуется бледно-голубой гидрозоль серы:



Золь хлорида серебра можно получить посредством реакции обмена, смешивая очень разбавленные растворы хлорида натрия и нитрата серебра:



При этом одно из исходных веществ должно быть взято в избытке, чтобы служить стабилизатором по-

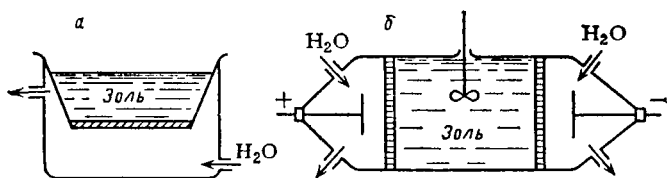


Рис. 73. Схема диализатора Грэма (а) и электродиализатора (б)

лучаемого гидрозоль. Если вещества будут взяты в эквивалентных количествах, то золя не получится и хлорид серебра выпадет в виде осадка. Осадок хлорида серебра образуется и при смешивании концентрированных растворов.

§ 2. ОЧИСТКА И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Золи часто содержат различные примеси, обычно электролиты. Так, при получении золя хлорида серебра в результате взаимодействия нитрата серебра и хлорида натрия в растворе образуется электролит — нитрат натрия. При получении золя гидроксида железа путем гидролиза $FeCl_3$ в растворе появляется хлороводородная кислота. Для очистки золь от примесей низкомолекулярных веществ применяют диализ или электродиализ.

Диализ основан на способности молекул малых размеров или ионов проходить через полупроницаемые пленки (мембраны). Крупные же частицы золь через такие пленки пройти не могут. Разнообразные по конструкции приборы, применяемые для диализа, называются диализаторами. Простейший диализатор, предложенный Грэмом*, состоит из двух сосудов (рис. 73, а), дно одного из сосудов затянуто полупроницаемой пленкой. В этот сосуд помещают очищаемый гидрозоль. В другой сосуд наливают дистиллированную воду.

Обычно диализ идет очень медленно и, если примесями являются электролиты, для очистки золя применяют электродиализ. Электродиализатор состоит из трех камер, отделенных друг от друга полупроницаемыми перегородками (рис. 73, б). В боковых

* Грэм Томас (1805—1869), английский химик, один из основателей коллоидной химии.

камерах установлены электроды. В среднюю камеру заливают очищаемый золь, который в ходе диализа перемешивают мешалкой, а в боковые камеры подают воду. Под действием электрического поля ионы электролита, содержащиеся в золе, проходят через полупроницаемые перегородки и уносятся потоком воды.

Электродиализ находит промышленное применение. Так, этим методом удаляют соли из молочной сыворотки. Очищенная от солей сыворотка, содержащая большое количество лактозы и белков, используется для получения продуктов диетического питания.

Для концентрирования зольей путем отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды с содержащимися в ней низкомолекулярными веществами применяют ультрафильтрацию. Она заключается в фильтровании зольей под давлением через особые пленки — ультрафильтры, способные задерживать частицы коллоидных размеров. В качестве ультрафильтров используют полимерные пленки, размер пор у которых составляет 10^{-6} — 10^{-5} см.

§ 3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

При прохождении света через дисперсную систему он может поглощаться, отражаться или рассеиваться частицами. Поглощение света — это явление избирательное. Одни вещества полностью поглощают свет, другие поглощают только лучи определенной части спектра. Поглощение света свойственно любым дисперсным системам.

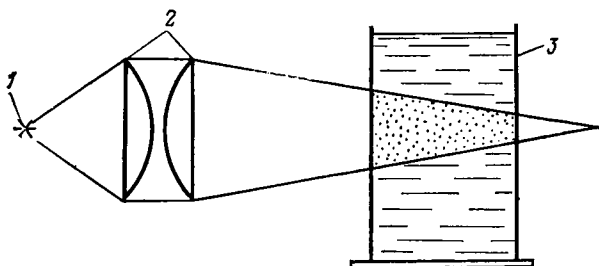


Рис. 74. Схема наблюдения эффекта (конуса) Тиндаля: 1 — источник света; 2 — линзы; 3 — сосуд с коллоидным раствором

Отражение света поверхностью частиц возможно только в грубодисперсных системах (суспензиях, эмульсиях). Размеры частиц таких систем значительно больше, чем длина волны видимого света. Отражение света проявляется в мутности дисперсных систем, наблюдаемой как в проходящем (прямом) свете, так и при боковом освещении.

Наиболее характерным оптическим свойством для типичных коллоидных систем является рассеяние света во всех направлениях. Частицы коллоидной дисперсности меньше длины полуволны света, и поэтому рассеяние света обусловлено не отражением света от поверхности частиц, а его дифракцией. Рассеяние света было исследовано Тиндалем*, который обнаружил, что при освещении коллоидного раствора ярким световым пучком путь его виден при наблюдении сбоку в виде светящегося конуса — конус Тиндала (рис. 74). Это свечение было названо *опалесценцией* (это название происходит от минерала опала молочно-голубоватой или желтовато-белой окраски).

Теоретическое обоснование светорассеяния дано Рэлеем**, который вывел уравнение интенсивности рассеянного света:

$$I_p = 24\pi^3 I_0 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{v v^2}{\lambda^4} \quad (\text{VIII.1})$$

где I_p — интенсивность света, рассеянного единицей объема золя; I_0 — интенсивность падающего света; n_1, n_2 — показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; v — частичная (или численная) концентрация, т. е. число частиц в единице объема; v — объем одной частицы; λ — длина световой волны.

Уравнение Рэлея применимо для частиц, размер которых составляет не более 0,1 длины световой волны, т. е. для частиц размером 40—70 нм. Согласно этому уравнению интенсивность рассеянного света возрастает с увеличением разности между показателями преломления n_1 и n_2 . Из этого же уравнения видно, что интенсивность рассеяния света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны. Если падающий свет полихроматичен (белый), то рассеянный свет должен быть богаче короткими вол-

* Тиндаль Джон (1820—1893), английский физик.

** Рэлей Джон Уильям (1842—1919), английский физик.

нами, т. е. при боковом освещении бесцветные коллоидные растворы имеют синеватую окраску. В проходящем свете они кажутся окрашенными в красноватый цвет.

На интенсивном рассеянии лучей коротковолновой части спектра основано применение ламп синего света для светомаскировки и красного света для сигналов опасности. Синие лучи при прохождении через слой воздуха, содержащий частицы пыли, дыма или тумана, полностью рассеиваются, красные же лучи рассеиваются в значительно меньшей степени и красный сигнал виден на большое расстояние.

§ 4. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Коллоидные частицы по размерам меньше, чем длина полуволны видимого света, и поэтому их нельзя увидеть в обычный оптический микроскоп. В 1903 г. Зигмонди* и Зидентопф** предложили ультрамикроскоп, основанный на наблюдении светорассеяния в обычном микроскопе (рис. 75). При освещении коллоидной системы сбоку ярким и тонким лучом света рассеянный отдельными коллоидными частицами свет виден в микроскопе как светящиеся точки на темном фоне. Для того чтобы были отчетливо видны отдельные частицы, необходимо применять очень сильный источник света. Золя должен быть достаточно разбавленным, иначе в микроскопе будет видна сплошная светящаяся полоса, а не отдельные точки.

Прямыми наблюдениями с помощью ультрамикроскопа нельзя определить размер частиц, но можно подсчитать число частиц в единице объема v . Зная плотность вещества частиц ρ и массовую концентрацию золя c , находят объем частицы v . Для частиц сферической формы объем ее равен

$$v = c/(\nu\rho) = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (\text{VIII.2})$$

где r — средний радиус частиц.

* Зигмонди Рихард (1865—1929), австрийский ученый, специалист в области коллоидной химии, лауреат Нобелевской премии (1925).

** Зидентопф Генри Фридрих (1872—1940), австрийский ученый, специалист в области микроскопии.

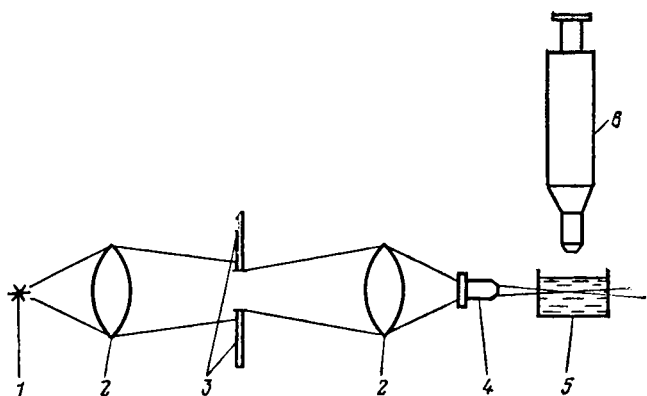


Рис. 75. Схема ультрамикроскопа:

1 — источник света; 2 — конденсорная линза; 3 — щелевая диафрагма; 4 — осветительный объектив; 5 — кювета с зоом; 6 — оптический микроскоп

Ультрамикроскоп позволяет наблюдать частицы размером до 3 нм.

Размеры и форму коллоидных частиц можно определить методом электронной микроскопии. В электронном микроскопе вместо световых лучей используется пучок быстро движущихся электронов. Для фокусировки электронного пучка применяются «электронные» линзы — электромагнитные катушки, создающие электрические и магнитные поля. Увеличенное изображение объекта проецируется на светящийся (флуоресцирующий) экран. Для электронного микроскопа предел разрешения, характеризующий способность прибора различать мелкие, близко расположенные детали объекта, составляет 0,2—0,3 нм, для оптических микроскопов — 200 нм. Электронный микроскоп позволяет наблюдать и фотографировать увеличенные в 10^6 раз изображения молекул белков, вирусы, группы атомов.

§ 5. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Молекулярно-кинетические свойства обусловлены тепловым движением частиц. К таким свойствам относятся диффузия, осмотическое давление, распределение частиц по высоте (гипсометрическое распре-

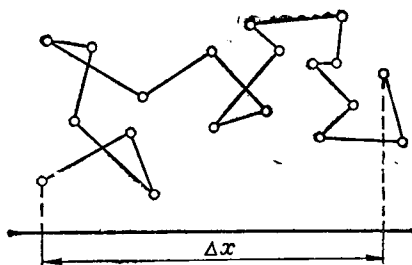


Рис. 76. Схема броуновского движения частицы

ление). В коллоидных системах молекулярно-кинетические свойства определяются движением частиц дисперсной фазы — *броуновским движением*, которое было обнаружено Броуном* (1827 г.) при наблюдении под микроскопом беспорядочного движения цветочной пыльцы в воде.

По современной теории броуновского движения, созданной Эйнштейном и Смолуховским**, оно имеет молекулярно-кинетическую природу, т. е. является следствием теплового движения молекул дисперсионной среды. Если частица дисперсной фазы достаточно мала, то под действием ударов, наносимых ей молекулами среды со всех сторон, она будет перемещаться в разных направлениях. Число ударов, которые испытывает частица, огромно, и поэтому частица при своем перемещении постоянно меняет направление и скорость. Путь частицы измерить невозможно и обычно определяют расстояние, на которое она смещается в единицу времени. Для количественных расчетов берут не само смещение, а его проекцию Δx (рис. 76).

На основании молекулярно-кинетических представлений о природе броуновского движения Эйнштейн и Смолуховский вывели уравнение для количественной оценки броуновского движения частиц:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\tau}{3\pi\eta}}, \quad (\text{VIII.3})$$

где $\overline{\Delta x}$ — средний квадратичный сдвиг (смещение) частицы за время τ ; N_A — число Авогадро; η — вязкость дисперсионной сре-

* Броун Роберт (1773—1858), английский ботаник.

** Смолуховский Мариан (1872—1917), польский физик.

ды; r — радиус частиц дисперсной фазы. Средний квадратичный сдвиг как любая среднеквадратичная величина вычисляется по уравнению:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{(\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \dots + \Delta x_n^2)/n}.$$

$\Delta x_1, \Delta x_2, \dots$ — отдельные проекции смещения; n — число проекций, взятых для расчета.

Уравнение Эйнштейна — Смолуховского неоднократно проверялось и экспериментально была доказана его правильность. Поскольку в основе теории броуновского движения, принятой Эйнштейном и Смолуховским при выводе уравнения, положены молекулярно-кинетические представления, следовательно, установление правильности предложенного ими уравнения является одним из доказательств правильности молекулярно-кинетических представлений в целом, т. е. подтверждением реального существования молекул.

Броуновское движение является причиной диффузии частиц в коллоидных системах. Диффузия — самопроизвольное выравнивание концентраций — наблюдается в любых дисперсных системах, частицы которых находятся в движении. Скорость диффузии пропорциональна разности концентраций и температуре, обратно пропорциональна вязкости дисперсионной среды и размеру диффундирующих частиц. В коллоидных системах, частицы которых имеют размеры порядка 10^{-7} — 10^{-5} см, т. е. значительно больше молекул низкомолекулярных веществ, скорость диффузии очень невелика и значительно меньше, чем скорость диффузии в молекулярных или ионных растворах.

Коллоидные системы, как и истинные растворы, обладают осмотическим давлением, хотя у золь оно очень небольшое. По закону Вант-Гоффа осмотическое давление растворов неэлектролитов определяется уравнением (III.6). Это уравнение можно записать в виде

$$\pi = \frac{m_0}{M} RT,$$

где m_0 — масса вещества, растворенного в 1 л раствора, которую можно представить как $m_0 = m\nu$; m — масса одной частицы; ν — частичная концентрация; M — масса одного моля растворенного вещества.

Массу одного моля растворенного вещества можно выразить через постоянную Авогадро $M = mN_A$, тогда предыдущее уравнение можно записать так:

$$\pi = \nu RT/N_A. \quad (\text{VIII.4})$$

Следовательно, осмотическое давление зависит только от числа частиц в единице объема раствора и не зависит от природы и размера частиц. При одинаковой массовой концентрации частичная концентрация коллоидных растворов всегда меньше, чем у истинных растворов, поэтому и осмотическое давление коллоидных растворов должно быть очень небольшим.

Для двух коллоидных растворов с одинаковой массовой концентрацией, исходя из уравнения (VIII.4), можно написать:

$$\pi_1/\pi_2 = \nu_1/\nu_2. \quad (\text{VIII.5})$$

Если принять, что коллоидные частицы имеют форму шара, то

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho, \quad \text{тогда} \quad \nu = m_0 / (\frac{4}{3}\pi r^3 \rho),$$

где r — радиус частицы; ρ — плотность вещества дисперсной фазы.

Подставляя значения частичных концентраций в уравнение (VIII.5), получим

$$\pi_1/\pi_2 = r_2^3/r_1^3. \quad (\text{VIII.6})$$

Таким образом, осмотическое давление коллоидного раствора обратно пропорционально кубу радиуса частиц дисперсной фазы. Этим объясняется не только малое осмотическое давление коллоидных систем, но и его непостоянство. Для коллоидных систем характерна агрегация (или дезагрегация) частиц, в результате чего размер их увеличивается (или уменьшается), соответственно изменяется и осмотическое давление.

§ 6. ДИФфуЗИОННО-СЕДИМЕНТАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

На коллоидные частицы, распределенные в дисперсионной среде, действуют две противоположно направленные силы. Под действием силы тяжести частицы стремятся осесть на дно — седиментировать

(от лат. *Sedimentum* — осадок). Силы диффузии, наоборот, стремятся распределить частицы равномерно по всему объему системы. В результате в системе установится определенное равновесное распределение частиц по высоте — диффузионно-седиментационное равновесие.

Для газов распределение молекул по высоте подчиняется гипсометрическому (от греч. *hypsos* — высота) закону Лапласа*

$$\ln(p_0/p) = Mgh/(RT), \quad (\text{VIII.7})$$

где p_0 — давление газа на начальном уровне; p — давление газа на высоте h ; M — масса одного моля газа; g — ускорение свободного падения.

Поскольку давление газа пропорционально числу молекул в единице объема, а $M = mN_A$, то применительно к коллоидным системам гипсометрический закон можно записать в следующем виде:

$$\ln(v_0/v) = mN_A gh/(RT), \quad (\text{VIII.8})$$

где v_0 и v — частичная концентрация на начальном уровне и на высоте h ; m — масса одной частицы.

Равновесное распределение частиц в коллоидных системах, особенно в высокодисперсных, достигается очень медленно, оно легко нарушается при сотрясении, толчках, под действием конвекционных потоков.

Способность дисперсных систем сохранять определенное распределение частиц по объему дисперсионной среды называется *седиментационной устойчивостью*. Грубодисперсные системы седиментационно неустойчивы, их частицы оседают под действием силы тяжести. Молекулярные системы (газы, растворы) обладают очень высокой седиментационной устойчивостью. Седиментационная устойчивость коллоидных систем зависит от размеров их частиц: чем меньше размер частиц, тем более устойчив коллоидный раствор.

Задача

Золь диоксида кремния в воде содержит частицы сферической формы диаметром $5 \cdot 10^{-8}$ м. Определите, на какой высоте от начального уровня частичная концентрация уменьшится в два

* Лаплас Пьер Симон (1749—1827), французский математик и физик.

раза. Плотность диоксида кремния $2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, температура 293 К.

Решение. Высоту h , которую требуется определить, находим из уравнения (VIII.8):

$$h = \frac{2,3 \lg (v_0/v) RT}{m N_A g}.$$

Рассчитываем массу частицы золя диоксида кремния, учитывая плотность дисперсионной среды ρ_0 :

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0),$$

$$m = \frac{4}{3} \pi (2,5 \cdot 10^{-8})^3 (2,1 - 1,0) 10^3 = 72 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$

Исходя из условия задачи $v_0/v=2$, находим высоту h :

$$h = \frac{2,3 \lg 2 \cdot 8,314 \cdot 293}{72 \cdot 10^{-21} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 9,8} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ м} = 4 \text{ мм}.$$

Вопросы для повторения

1. Какими методами получают коллоидные системы?
2. Какими методами коллоидные растворы очищают от примесей электролитов?
3. От какого электролита надо освободить диализом золь гидроксида железа(III) при получении его гидролизом соли?
4. Каким физическим явлением обусловлена опалесценция золь?
5. Чем отличается ультрамикроскоп от обычного оптического микроскопа?
6. Как зависит скорость диффузии от размера частиц?
7. Что такое броуновское движение и какова его природа?
8. Чем объяснить, что крупные частицы суспензии не подвержены броуновскому движению?
9. От чего зависит средний квадратичный сдвиг частиц при броуновском движении?
10. Как связано осмотическое давление золь с размером коллоидных частиц?
11. Во сколько раз изменится осмотическое давление золя, если размер частиц увеличится в 3 раза?
12. По какому закону распределяются коллоидные частицы по высоте?
13. От чего зависит седиментационная устойчивость дисперсных систем?

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТАБИЛИЗАЦИЯ И КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ

§ 1. ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Многочисленные исследования поведения коллоидных систем, в частности гидрозолей, в электрическом поле показали, что коллоидные частицы перемещаются с постоянной скоростью к одному из электродов. Впервые в 1809 г. это явление обнаружил Рейсс* для частичек суспензии глины, и впоследствии его наблюдали и при изучении типичных золей. Явление переноса частиц дисперсной фазы в электрическом поле получило название *электрофореза*, или *катафореза*.

Рейсс наблюдал также движение жидкости в капиллярно-пористых телах под влиянием внешнего электрического поля. В его опытах капиллярно-пористым телом был кварцевый песок, находящийся в нижней части U-образной трубки и заполненный водой. При пропускании через систему электрического постоянного тока в колене трубки с отрицательным электродом вода поднималась до определенного уровня, а в другом колене уровень воды снижался (рис. 77). Если рассматривать кварцевый песок как неподвижную дисперсную фазу, то значит, что под действием электрического поля в данном случае перемещается дисперсионная среда. Движение жидкой дисперсионной среды в электрическом поле получило название *электроосмоса*.

Оба эти явления относятся к *электрокинетическим явлениям*, поскольку они заключаются в движении твердых частиц и жидкостей в электрическом поле.

Электрокинетические явления находят большое практическое применение. На электрофоретическом осаждении частиц золей, суспензий или эмульсий на металлические поверхности основано нанесение защитных и декоративных покрытий. Так получают

* Рейсс Фердинанд Фридрих (1778—1852), химик, профессор Московского университета (1804—1832).

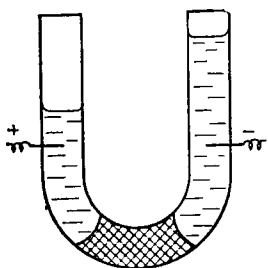


Рис. 77. Схема опыта Рейсса по электроосмосу

прочные и красиво окрашенные поверхности при электрофоретическом осаждении красок и лаков, электроизоляционные резиновые пленки при осаждении частиц каучука из его водных дисперсий (латексов), пленки оксидов щелочноземельных металлов на вольфрамовых нитях радиоламп. Очень перспективно получение полупроводниковых материалов путем электрофоретического осаждения тонких пленок на твердую основу.

С помощью электроосмоса предварительно перед высушиванием можно удалять избыточную воду из различных осадков. Применение электроосмоса при фильтровании значительно ускоряет этот процесс. Фильтр-прессы, работа которых основана на фильтровании под давлением в сочетании с электроосмосом, называются электроосмотическими фильтр-прессами.

Электрокинетические явления можно объяснить существованием на поверхности дисперсной фазы двойного электрического слоя, т. е. возникновением между дисперсной фазой и дисперсионной средой разности потенциалов. Если дисперсная фаза несет заряды одного знака, а жидкая среда имеет противоположные по знаку заряды, то под действием внешнего электрического поля эти фазы приходят в движение относительно друг друга. Например, частица дисперсной фазы, заряженная отрицательно, в электрическом поле перемещается к аноду (рис. 78, а).

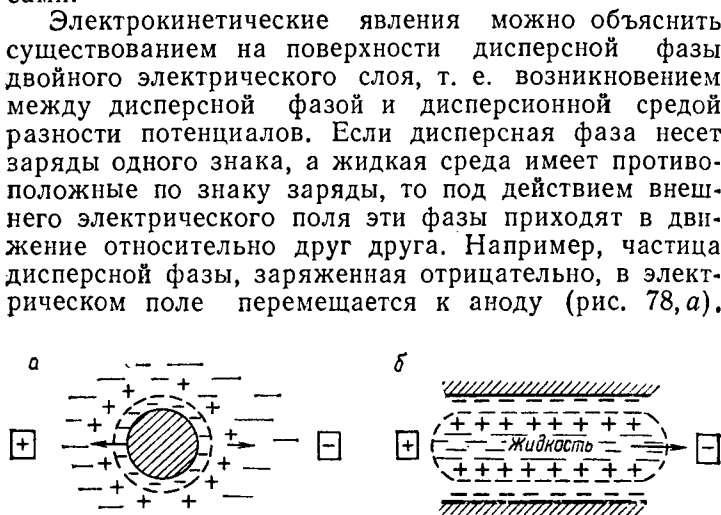
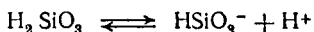


Рис. 78. Схема движения твердых частиц при электрофорезе (а) и жидкости при электроосмосе (б)

При наложении разности потенциалов к капилляру с жидкостью положительно заряженные ионы вместе с жидкостью перемещаются к катоду (рис. 78, б).

§ 2. СТРОЕНИЕ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

Двойной электрический слой может возникать на границе раздела фаз твердое тело — раствор (электродлит) в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита из раствора на поверхность твердого тела (см. гл. VII, § 8) или в результате диссоциации поверхностных молекул вещества твердой фазы с переходом ионов в другую фазу. Примером двойного электрического слоя, образованного в результате диссоциации, является ионный слой частиц гидрозоля диоксида кремния. Поверхностные молекулы диоксида кремния при взаимодействии с водой образуют кремниевую кислоту, которая диссоциирует:



Крупные и малоподвижные анионы HSiO_3^- остаются на поверхности твердой фазы, а ионы водорода переходят в жидкую фазу.

В общем случае двойной электрический слой на межфазной поверхности состоит из ионов, достаточно прочно связанных с твердой фазой, — *потенциалопределяющих ионов* — и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов, которые находятся в жидкой фазе, — *противоионов*. Между твердой фазой и жидкостью возникает разность потенциалов — *поверхностный потенциал*, определяемый плотностью зарядов потенциалопределяющих ионов на единице поверхности.

Потенциалопределяющие ионы достаточно прочно фиксированы на поверхности твердой фазы. На противоионы жидкой фазы действуют две противоположные силы. Молекулярное тепловое движение обуславливает равномерное распределение противоионов по объему раствора, электростатические же силы притягивают противоионы к поверхности твердой фазы. В результате действия этих двух факторов — теплового движения и электростатического притяжения — устанавливается равновесное диффуз-

ное распределение противоионов и концентрация их уменьшается по мере удаления от поверхности раздела фаз. Помимо действия рассмотренных выше сил на слой противоионов необходимо учитывать возможность адсорбционного взаимодействия противоионов с поверхностью твердой фазы. Действие адсорбционных сил в отличие от электростатических очень быстро уменьшается с расстоянием и поэтому проявляется только у самой поверхности твердого тела на расстояниях, соизмеримых с размерами ионов. Часть противоионов, которые притягиваются к поверхности не только электростатическими силами, но и силами адсорбционными и находятся в непосредственной близости к границе раздела фаз, составляет *адсорбционный слой противоионов*. Толщина его очень невелика и измеряется несколькими ионными диаметрами.

Строение двойного электрического слоя можно представить в виде схемы, приведенной на рис. 79. На поверхности твердой фазы находятся потенциалопределяющие ионы 1. Противоионы распределяются в двух слоях. Часть противоионов входит в адсорбционный слой 2 и распределяются в нем в плоскости, параллельной поверхности твердой фазы. Другая часть противоионов образует *диффузный слой* 3 с закономерно убывающей концентрацией ионов.

Потенциалопределяющие ионы создают поверхностный заряд; противоположный по знаку заряд со-

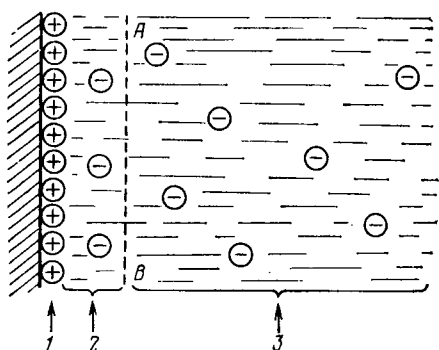


Рис. 79. Строение двойного электрического слоя:
1 — потенциалопределяющие ионы; 2 — адсорбционный слой противоионов;
3 — диффузный слой противоионов; АВ — плоскость скольжения

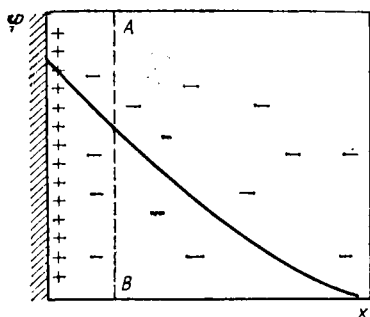


Рис. 80. Двойной ионный слой и изменение в нем потенциала ϕ от расстояния x

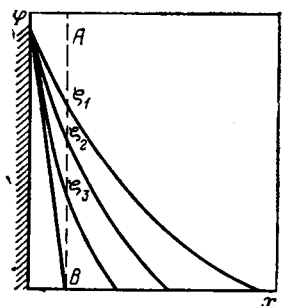


Рис. 81. Схема, иллюстрирующая изменение ζ -потенциала от расстояния x в двойном электрическом слое при его сжатии

средоточен в жидкой фазе. Возникающий между твердой фазой и раствором потенциал ϕ по мере удаления от поверхности твердой фазы уменьшается. В адсорбционном слое он уменьшается линейно, как в плоском конденсаторе, а в диффузном слое снижение потенциала происходит по кривой (рис. 80), так как противоионы в нем распределены неравномерно.

При движении твердой и жидкой фаз относительно друг друга скольжение происходит не по поверхности твердого тела, а на некотором расстоянии от него, за пределами адсорбционного слоя по плоскости AB (см. рис. 79). Поэтому противоионы, находящиеся в адсорбционном слое, будут неподвижны относительно твердой фазы и при электрофорезе часть жидкости вместе с адсорбционным слоем противоионов перемещается вместе с ней. Потенциал, возникающий на плоскости скольжения, определяет скорость перемещения фаз при наложении электрического поля, т. е. является причиной электрокинетических явлений. Этот потенциал получил название *электрокинетического потенциала*, или ζ -потенциала (дзета-потенциала). Электрокинетический потенциал составляет часть поверхностного потенциала ϕ и поэтому всегда меньше его. Значение ζ -потенциала определяется числом противоионов в диффузном слое. Если по каким-либо причинам диффузный слой

сжимается, то часть ионов из него переходит за плоскость скольжения в адсорбционный слой. Поверхностный потенциал φ при этом не изменяется, а электрокинетический уменьшается (рис. 81). Чем меньше толщина диффузного слоя, тем меньше электрокинетический потенциал.

§ 3. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛЫ ГИДРОЗОЛЯ

Любая коллоидная система, в том числе и гидрозоль, состоит из дисперсной фазы и дисперсионной среды. В гидрозолях дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой — твердые частицы коллоидной дисперсности, называемые *мицеллами*. Основную часть мицеллы составляет агрегат, состоящий из большого числа атомов, ионов или молекул нерастворимого в воде вещества и имеющий кристаллическое строение. На поверхности твердого кристаллического агрегата фиксируются ионы стабилизатора, которые определяют знак и величину поверхностного потенциала (потенциалопределяющие ионы). Эта часть мицеллы, т. е. агрегат совместно с потенциалопределяющими ионами, называется ядром. Вокруг ядра располагается часть противоионов стабилизатора, образующие адсорбционный слой. Ядро вместе

с адсорбционным слоем противоионов составляет коллоидную частицу. Она всегда имеет заряд, соответствующий знаку заряда потенциалопределяющих ионов. Остальные противоионы образуют диффузный слой мицеллы.

Для примера рассмотрим строение мицеллы гидрозоля иодида серебра

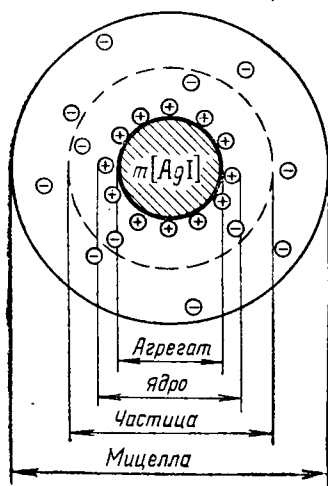
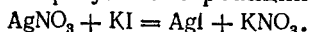


Рис. 82. Строение мицеллы золя иодида серебра

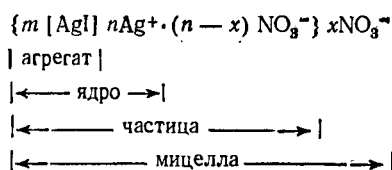
Ионы Ag^+ и NO_3^- отмечены соответственно знаками «+» и «-»

ра, полученного в результате реакции:



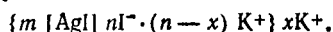
Устойчивый золь иодида серебра может быть получен только при соблюдении двух условий: растворы реагентов должны быть разбавленными и одно из реагирующих веществ берется в избытке. Предположим, что в избытке имеется AgNO_3 . Тогда при образовании кристаллов AgI на их поверхности по правилу Фаянса — Панета адсорбируются ионы Ag^+ — потенциалопределяющие ионы. Ионы NO_3^- распределяются в адсорбционном и диффузном слоях противоионов (рис. 82).

Строение мицеллы удобно представлять в виде формулы. Для золя AgI формула мицеллы пишется так:

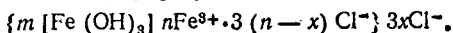


В этой формуле m — число молекул AgI , входящих в состав агрегата, n — число потенциалопределяющих ионов Ag^+ . Как правило, $m \gg n$. Общее число противоионов NO_3^- тоже равно n , но часть из них $(n-x)$ входит в адсорбционный слой и находится вблизи ядра, а другая часть противоионов x составляет диффузный слой.

Если стабилизатором этого золя будет не AgNO_3 , а KI , то формула мицеллы запишется так:



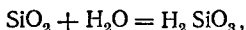
Для гидрозоля гидроксида железа, полученного гидролизом FeCl_3 , формула мицеллы имеет вид:



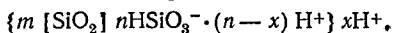
В целом мицелла электронейтральна и коэффициент 3 учитывает заряд ионов железа.

Примером золя, у которого стабилизатор образуется при взаимодействии вещества дисперсной фазы с дисперсионной средой, может быть гидрозоль диоксида кремния. На поверхности агрегата возможна

реакция с образованием метакремниевой кислоты



которая служит стабилизатором этого золя. Строение мицеллы гидрозольа диоксида кремния можно изобразить следующей формулой:



При электрофорезе под действием электрического поля к одному из электродов движутся коллоидные частицы, к другому — ионы диффузного слоя. Скорость электрофореза определяется зарядом частицы, т. е. электрокинетическим потенциалом.

§ 4. АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЗОЛЕЙ

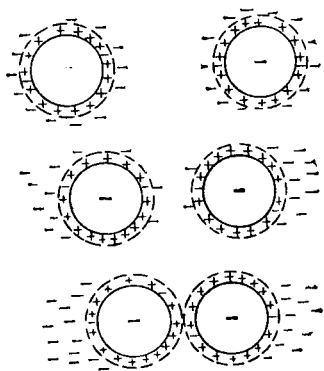
В коллоидных системах различают два вида устойчивости — агрегативную (см. гл. VI § 1) и седиментационную (см. гл. VIII § 6).

При броуновском движении мицеллы золей могут сталкиваться друг с другом и соединяться в более крупные агрегаты, т. е. может нарушаться агрегативная устойчивость. Нарушение агрегативной устойчивости может привести к появлению крупных частиц — агрегатов, которые уже не смогут распределяться по всему объему, т. е. система потеряет и седиментационную устойчивость. Потеря седиментационной устойчивости приведет к разрушению золя, частицы его дисперсной фазы будут оседать — седиментировать или всплывать.

Типичные коллоидные системы характеризуются определенными размерами частиц и могут существовать без нарушения агрегативной устойчивости и разрушения довольно длительное время. Это говорит о том, что кроме сил, вызывающих слипание коллоидных частиц в крупные агрегаты, между мицеллами существуют также силы отталкивания. Они и определяют агрегативную устойчивость.

Для гидрозольей установлена связь между агрегативной устойчивостью и скоростью электрофореза. Чем золь более устойчив, тем у него выше скорость электрофореза. Электрофорез же обусловлен существованием двойного ионного слоя мицеллы, и скорость его пропорциональна электрокинетическому потен-

Рис. 83. Схема перераспределения ионов диффузных слоев мицелл при их сближении



циалу. Следовательно, агрегативная устойчивость гидрозолей также связана с наличием двойного электрического слоя и силы отталкивания, возникающие между мицеллами, определяются ζ -потенциалом, т. е. имеют электростатическую природу.

При сближении двух мицелл сначала взаимодействуют ионы диффузных слоев (рис. 83). Так как они одноименно заряжены и достаточно подвижны, то, отталкиваясь друг от друга, диффузные слои будут деформироваться, «стекая» на противоположные стороны мицеллы. При дальнейшем сближении мицеллы начинают взаимодействовать не диффузными слоями, а одноименно заряженными коллоидными частицами, заряд которых равен электрокинетическому потенциалу. Чем больше электрокинетический потенциал, тем больше силы отталкивания и, следовательно, тем выше агрегативная устойчивость золя.

Однако электростатическое отталкивание — это не единственная причина агрегативной устойчивости зольей. На поверхности коллоидных частиц благодаря взаимодействию поверхностных молекул дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды могут образовываться адсорбционно-сольватные оболочки. За короткое время столкновения частиц образующиеся вокруг частиц дисперсной фазы сольватные оболочки благодаря высокой вязкости и сопротивлению сдвигу не успевают «выдавиться» из зазора между частицами и тем самым препятствуют их контакту. Однако в большинстве случаев сольватация может служить лишь фактором, дополняющим действие электростатических сил.

Для лиофильных зольей сольватация является основной причиной устойчивости.

§ 5. КОАГУЛЯЦИЯ

Если в коллоидных растворах силы притяжения между сталкивающимися друг с другом частицами больше, чем силы отталкивания, то происходит соединение частиц в более крупные агрегаты, что приводит к нарушению агрегативной устойчивости. Процесс слипания коллоидных частиц, образование более крупных агрегатов с последующей потерей коллоидной системой седиментационной устойчивости называется *коагуляцией*.

Коагуляцию коллоидных систем можно вызвать нагреванием, замораживанием, интенсивным перемешиванием, центрифугированием, добавлением различных электролитов. Все эти воздействия, различные по своей природе, или уменьшают силы отталкивания, или увеличивают силы притяжения между коллоидными частицами. Так, при нагревании возрастает кинетическая энергия коллоидных частиц, увеличивается их скорость движения и силы отталкивания уже не могут препятствовать агрегированию мицелл.

Наиболее легко достижима коагуляция золей под действием электролитов. Прибавление электролитов к ионостабилизированному коллоидному раствору приводит к снижению электрокинетического потенциала и, следовательно, к уменьшению сил отталкивания. Коагуляция золей электролитами подчиняется определенным закономерностям, которые можно объединить в следующие общие правила.

1. Все электролиты при увеличении их концентрации в золе до некоторого значения вызывают коагуляцию коллоидных систем. Минимальная концентрация электролита в растворе, вызывающая коагуляцию, называется *порогом коагуляции*.

2. Коагулирующее действие оказывает не весь электролит, а только его ион, который имеет заряд, одноименный с зарядом противоионов мицеллы.

3. Коагулирующая способность иона зависит от его заряда. Многозарядные ионы вызывают коагуляцию при гораздо меньших концентрациях (более низких порогах коагуляции), чем ионы с малым зарядом. Если принять коагулирующую способность однозарядного иона за единицу, то коагулирующая

способность двухзарядного иона будет больше в несколько десятков раз, а трехзарядного — в несколько сот раз.

4. Коагулирующая способность ионов одинаковой зарядности возрастает с увеличением радиуса иона. Ионы органических соединений всегда обладают более высокой коагулирующей способностью, чем ионы неорганических веществ.

5. При увеличении концентрации электролита в растворе уменьшается электрокинетический потенциал коллоидных частиц и коагуляция наступает при его определенном значении — *критическом потенциале*. Для большинства систем критический потенциал равен 0,03 В.

Различают два вида коагуляции золей электролитами — концентрационную и нейтрализационную коагуляцию.

Концентрационная коагуляция наблюдается при увеличении концентрации электролита, не вступающего в химическое взаимодействие с компонентами коллоидного раствора. Такие электролиты называются индифферентными; они не должны иметь ионов, способных достраивать кристаллическую решетку агрегата коллоидной мицеллы и вступать в реакцию с потенциалопределяющими ионами. При увеличении концентрации индифферентного электролита диффузный слой противоионов мицеллы сжимается, переходя в адсорбционный слой. В результате уменьшается электрокинетический потенциал, и он может стать равным нулю (см. рис. 81). Такое состояние коллоидной системы называется *изоэлектрическим*.

С уменьшением электрокинетического потенциала агрегативная устойчивость коллоидного раствора снижается и при некотором критическом значении ζ -потенциала начинается коагуляция. Поверхностный потенциал при этом не изменяется.

При нейтрализационной коагуляции ионы прибавляемого электролита нейтрализуют потенциалопределяющие ионы, уменьшается поверхностный потенциал ϕ и соответственно уменьшается ζ -потенциал (рис. 84).

По сравнению с лиофобными золями лиофильные золи более агрегативно устойчивы. Если для коагуляции гидрофобного золя достаточно очень незначи-

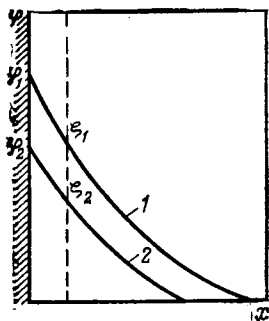


Рис. 84. Кривые снижения поверхностного потенциала Φ в двойном электрическом слое при нейтральной коагуляции:

1 — до введения электролита; 2 — после введения электролита

тельное количество электролита, то для коагуляции лиофильного золя, т. е. для разрушения сольватной (гидратной) оболочки, требуется кон-

центрация электролита, составляющая порядка нескольких молей на литр.

Коагуляционные процессы часто происходят в природе, их используют в различных технологических процессах. Например, коагуляционные процессы протекают в речных водах. В речной воде всегда содержатся коллоидные частицы ила, глины или почвы. При смешивании речной воды с соленой морской водой (при впадении рек в море) начинается коагуляция этих частиц, а уменьшение скорости течения воды способствует оседанию агрегатов коллоидных частиц. Они оседают в устье рек, образуя мели и острова.

Коагуляцию широко используют при очистке воды, поступающей в водопроводную сеть. Для этого в воду добавляют сульфаты алюминия или железа, которые, являясь хорошими коагулянтами, кроме того, гидролизуются с образованием золь гидроксидов. Частицы этих золь обычно имеют заряд, противоположный знаку заряда коллоидных частиц, присутствующих в воде. Золи, частицы которых имеют разноименные заряды, вызывают взаимную коагуляцию и осаждаются.

В сточных водах ряда производств содержатся коллоидные растворы (эмульсии) нефтепродуктов. Эти эмульсии разрушают обработкой сточных вод солями щелочноземельных металлов.

В сахарной промышленности коагуляционные процессы используются при очистке сока сахарной свеклы — диффузионного сока. В состав диффузионного сока, помимо сахарозы и воды, входят несахаристые

вещества часто в коллоидно-дисперсном состоянии. Для их удаления в диффузионный сок вводят оксид кальция (2,0—2,5%). При этом часть несхаристых веществ, находящихся в коллоидном состоянии, коагулирует. На следующей стадии очистки — сатурации — в сок вводят диоксид углерода. При этом оксид кальция превращается в нерастворимый карбонат кальция, на частицах которого адсорбируются растворимые несхаристые и красящие вещества.

Вопросы для повторения

1. Какие явления называются электрокинетическими? Приведите примеры практического использования этих явлений.
2. Какое строение имеет двойной электрический слой и чем отличаются поверхностный и электрокинетический потенциалы?
3. Каково строение мицеллы и какие ее части движутся к электродам при электрофорезе?
4. Какова основная причина агрегативной устойчивости гидрофобных золей?
5. Что такое коагуляция и какие факторы ее вызывают?
6. Какой ион электролита обладает коагулирующим действием и как коагулирующая способность связана с зарядом ионов?
7. Есть ли взаимосвязь между порогом коагуляции и коагулирующим действием электролита?
8. Как изменяются поверхностный и электрокинетический потенциалы при концентрационной и нейтрализационной коагуляции?
9. Какое состояние золя называется изоэлектрическим?
10. Каково практическое значение коагуляционных процессов?

ГЛАВА X

СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

§ 1. СТРУКТУРИРОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ. ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ

Кроме указанных в гл. VI, § 2 типов классификации дисперсных систем применяется классификация, учитывающая взаимодействие между частицами дисперсной фазы. Согласно этой классификации все дисперсные системы разделяются на *свободнодисперсные* и *связнодисперсные*. В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы не связаны друг

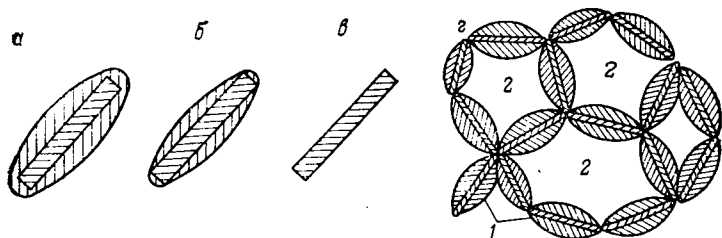


Рис. 85. Схема, поясняющая образование пространственной структуры в золе при его астабилизации:

а — частица дисперсной фазы в агрегативно устойчивой дисперсной системе; *б* — частица с пониженным фактором устойчивости; *в* — частица, полностью потерявшая фактор устойчивости; *г* — пространственная структура; *1* — частицы дисперсной фазы; *2* — дисперсионная среда

с другим, находятся на достаточно большом расстоянии одна от другой и могут свободно перемещаться в дисперсионной среде. Дисперсные системы, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и вследствие этого неспособны к взаимному перемещению, относятся к связнодисперсным системам. Частицы дисперсной фазы в таких системах образуют пространственную сетку (структуру), в ячейках которой находится дисперсионная среда.

В зависимости от природы действующих между частицами сил сцепления различают, по П. А. Ребиндеру, два основных типа структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные.

Коагуляционные структуры образуются в том случае, когда под действием каких-либо причин агрегативная устойчивость коллоидной системы несколько снижается, но не теряется полностью. Если коллоидные частицы имеют форму палочек или вытянутых пластинок, то частичное снижение агрегативной устойчивости обозначает уменьшение толщины ионного слоя или сольватной оболочки мицеллы, причем на концах частиц эти факторы устойчивости почти полностью утрачиваются (рис. 85). В результате частицы соединяются своими концами, на которых сохранились только очень тонкие слои дисперсионной среды, образуя пространственную сетку — структуру. Дисперсионная среда находится в ячейках этой сетки (см. рис. 85, *г*).

Переход коллоидной системы из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное называется *гелем*,

образованием, а образующиеся при этом структурированные коллоидные системы называются *гелями*. При полной потере агрегативной устойчивости коллоидные частицы соединяются в крупные агрегаты, образуя плотный осадок — коагулят.

Гелеобразование может быть вызвано прибавлением к дисперсионной системе электролитов, увеличением концентрации золя, понижением температуры. С увеличением концентрации электролита снижается агрегативная устойчивость; увеличение частичной концентрации золя ведет к росту числа контактов между частицами, с понижением температуры снижается интенсивность броуновского движения и, следовательно, повышается устойчивость пространственных мицеллярных структур. При механическом воздействии, например при перемешивании, встряхивании, связи между частицами в коагуляционной сетке могут быть разрушены и гель превратится в текучий золь. Если оставить этот золь в покое, то через некоторое время связи самопроизвольно восстановятся и снова образуется нетекучий гель. Способность коагуляционных структур восстанавливаться после их механического разрушения называется *тиксотропией* (от греч. «тиксо» — прикосновение, «тропе» — изменение).

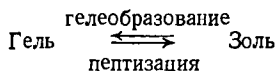
Тиксотропные свойства могут иметь не только коллоидные системы. Некоторые концентрированные суспензии, эмульсии, растворы высокомолекулярных соединений также тиксотропны. Тиксотропия часто проявляется в природе. Так, грунты, в обычных условиях достаточно твердые, легко разжижаются при вибрациях или ударах. Тиксотропными свойствами почвы объясняются оползни.

В технике часто используют тиксотропные свойства суспензии. Масляные краски — суспензии минерального пигмента в олифе — должны быть тиксотропными. При перемешивании они должны разжижаться и после нанесения краски на поверхность быстро загустевать.

При получении шоколада в виде плиток густую шоколадную массу разливают в специальные плоские формы. Шоколадная масса представляет собой концентрированную суспензию твердых частиц сахара и какао в жидком какао-масле. Форму, вместе

с шоколадной массой многократно встряхивают, при этом масса разжижается, из нее удаляются пузырьки воздуха и она лучше заполняет форму.

Гель может быть снова переведен в золь при добавлении к нему электролита — стабилизатора; этот процесс называется *пептизацией* (см. гл. VIII, § 1):



При добавлении к гелю электролита — пептизатора ионы его, сорбируясь на частицах, восстанавливают двойной электрический слой. Сцепление между частицами нарушается, мицеллярная структура разрушается и гель превращается в золь.

Гели с течением времени начинают сжиматься, уменьшаются в объеме, выделяя при этом дисперсионную среду. Это явление называется *синерезисом*. Оно объясняется продолжающимся во времени увеличением числа контактов между частицами, что и приводит к уплотнению структуры и выделению дисперсионной среды (рис. 86).

Конденсационно-кристаллизационные структуры образуются в результате возникновения между коллоидными частицами прочих химических связей или при сращивании кристалликов. Они не обладают тиксотропными свойствами и разрушаются необратимо. Прочность межчастичных контактов в таких структурах может достигать прочности самих частиц. Такие контакты возникают, например, при слеживании гигроскопических порошков, твердении минеральных вяжущих материалов (цемент, гипс). В процессе закаливания мороженого (охлаждение до -20°C) кристаллы льда срастаются, образуя жесткий каркас.

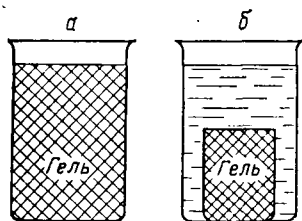


Рис. 86. Схематическое изображение синерезиса:

а — система до синерезиса; б — система после синерезиса

§ 2. ВЯЗКОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Все дисперсные системы обладают определенными механическими свойствами, обусловленными их внутренним строением (структурой) и получившими общее название структурно-механические свойства. К этим свойствам относятся вязкость, пластичность, прочность и др. Для дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой наиболее характерным структурно-механическим свойством является вязкость.

Вязкость свободнодисперсных систем мало отличается от вязкости дисперсионной среды. С увеличением содержания дисперсной фазы вязкость их изменяется очень незначительно. Для зольей зависимость вязкости от содержания дисперсной фазы может быть представлена уравнением:

$$\eta = \eta_0 (1 + k\varphi), \quad (X.1)$$

где η — вязкость золя; η_0 — вязкость дисперсионной среды; φ — объемная доля дисперсной фазы, т. е. объем дисперсной фазы, приходящейся на единицу объема золя; k — константа, определяемая формой частиц.

Содержание дисперсной фазы в золях очень невелико, и поэтому величина φ также очень мала. Значение k для сферических частиц равно 2,5; для частиц в форме палочек $k > 2,5$. Вязкость связнодисперсных систем с достаточно большим содержанием дисперсной фазы значительно больше, чем вязкость свободнодисперсных систем. Это объясняется тем, что с увеличением содержания дисперсной фазы — частиц, имеющих форму палочек или пластинок, — вначале образуются несвязанные друг с другом фрагменты структуры, затем они соединяются в сплошную структурную сетку, препятствующую течению жидкости.

Течение обычных нормальных жидкостей (воды, бензола, спирта и т. п.) подчиняется закону Ньютона:

$$P = \eta du/dx, \quad (X.2)$$

где P — напряжение сдвига, поддерживающее течение жидкости; η — коэффициент вязкости (или вязкость); du/dx — градиент скорости движения, возникающий при перемещении отдельных слоев жидкости,

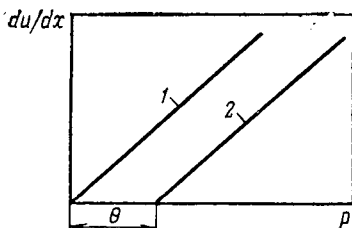


Рис. 87. Кривые течения для нормальных жидкостей (1) и для структурированных систем по Шведову — Бингаму (2)

Согласно закону Ньютона скорость течения жидкости в ламинарном режиме возрастает пропорционально приложенному напряжению сдвига и графическая зависимость градиента скорости течения жидкости du/dx от напряжения сдвига P — *кривая течения* — имеет вид прямой, проходящей через начало координат (рис. 87, прямая 1).

Для структурированных жидкостей эта пропорциональность нарушается, они не подчиняются уравнению Ньютона и поэтому их называют *аномальными жидкостями*. Если считать, что течение структурированной жидкости начнется только после полного разрушения структуры, то напряжение сдвига P , необходимое для течения, должно быть больше, чем напряжение сдвига θ (предела текучести), необходимое для разрушения структуры. Для характеристики течения структурированных жидкостей может быть применено уравнение Шведова* — Бингама**:

$$P - \theta = \eta' du/dx, \quad (X.3)$$

где θ — предел текучести; η' — вязкость полностью разрушенной структуры — пластическая вязкость.

Для систем, не имеющих пространственной структуры, $\theta = 0$ и уравнение Шведова — Бингама превращается в уравнение Ньютона.

По уравнению Шведова — Бингама зависимость градиента скорости от напряжения сдвига должна выражаться прямой (см. рис. 87, прямая 2) и действительно, многие структурированные системы хорошо подчиняются этому уравнению. Однако для большинства структурированных систем зависимость градиента скорости от напряжения сдвига носит более

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

** Бингам Еуген (1878—1945), американский физик.

сложный характер. Это объясняется тем, что в коагуляционной структуре могут протекать одновременно два процесса — процесс разрушения структуры и процесс ее восстановления.

При малых скоростях течения структура разрушается очень незначительно, а разрушенные связи быстро восстанавливаются. Практически в этом случае жидкость течет без разрушения структуры и вязкость ее постоянна и достаточно велика. Это явление называется *ползучестью*. При очень больших скоростях течения и соответственно больших напряжениях сдвига структура полностью разрушается. Ее восстановление по сравнению с процессом разрушения идет так медленно, что уже не оказывает влияния на характер течения.

Графики зависимости градиента скорости du/dx и вязкости η от напряжения сдвига P для структурированных жидкостей имеют вид, показанный на рис. 88. Отрезок OA соответствует течению жидкости с неразрушенной структурой (ползучести) при постоянной и максимальной вязкости. При напряжении сдвига выше θ_A ползучесть переходит в течение жидкости со все уменьшающейся вязкостью. При напряжении θ_B структура полностью разрушается. Участок BD характеризует течение полностью разрушенной структуры с минимальной вязкостью. Криволинейный участок AB отвечает установившемуся равновесию процессов разрушения и восстановления. Вязкость жид-

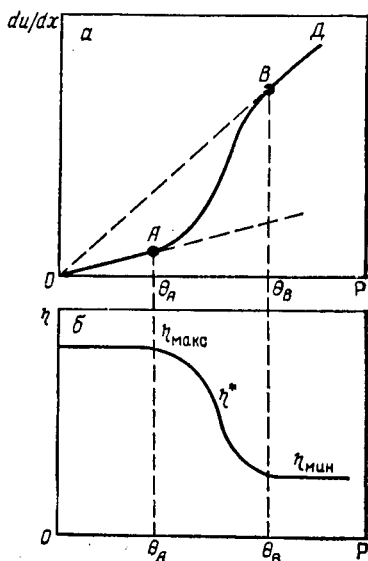


Рис. 88. Кривые течения (а) и вязкости (б) структурированных жидкостей по П. А. Ребиндеру

θ_A — напряжение сдвига перехода от ползучести в течение; θ_B — максимальный предел текучести; η^* — эффективная вязкость

кости на этом участке, называемая *эффективной*, изменяется.

Кривые течения и вязкости структурированных жидкостей иногда называют *реологическими кривыми*, так как наука о течении и процессах деформации, развивающихся во времени, носит название *реологии* (от греч. *rhéos* — течение).

Вопросы для повторения

1. По какому признаку дисперсные системы разделяются на свободnodисперсные и связnodисперсные?
2. Как зависит вязкость свободnodисперсного золя от его концентрации?
3. При каких условиях возможно образование коагуляционной структуры?
4. Какие причины могут вызвать образование геля?
5. Чем объясняется синерезис гелей?
6. Что называется тиксотропией?
7. Что такое пептизация?
8. Как изменяется вязкость структурированной жидкости от концентрации?
9. В каком случае считается, что жидкость подчиняется закону Ньютона?
10. При каком напряжении сдвига течет структурированная жидкость по Шведову — Бингаму?
11. При каком условии уравнение Шведова — Бингама превращается в уравнение Ньютона?
12. Как изменяется соотношение скоростей разрушения и восстановления структуры на различных участках реологических кривых?
13. Как изменяется вязкость структурированной жидкости под действием приложенного извне напряжения сдвига?

ГЛАВА XI

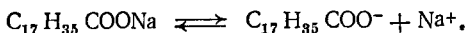
КОЛЛОИДНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

§ 1. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Вещества, понижающие поверхностное натяжение растворов, получили название поверхностно-активных веществ — ПАВ (см. гл. VIII, § 2). Особые свойства ПАВ обусловлены их дифильным строением. По способности к диссоциации в водных растворах все

ПАВ разделяют на четыре основные группы: анионные, катионные, амфолитные и неионогенные.

Анионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием достаточно большого поверхностно-активного аниона и катиона металла. К анионоактивным ПАВ относятся мыла, например стеарат натрия



Катионные ПАВ диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активного катиона. Многие соединения этого типа токсичны и используются в качестве бактерицидных и дезинфицирующих средств.

Амфолитные ПАВ имеют две функциональные группы — кислотного и основного характера и в зависимости от pH среды диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона или аниона.

Неионогенные ПАВ не способны к диссоциации.

Особый интерес представляют ПАВ с длинной молекулярной углеводородной цепью, включающей 10—20 атомов углерода. Для растворов таких ПАВ характерно своеобразное изменение физико-химических свойств в зависимости от концентрации. Если поверхностное натяжение раствора низкомолекулярного ПАВ плавно уменьшается с увеличением концентрации, то для концентрационной зависимости поверхностного натяжения ПАВ с длинной углеродной цепью характерно резкое понижение поверхностного натяжения с увеличением концентрации в области малых концентраций и сохранение постоянного значения поверхностного натяжения в области достаточно больших концентраций. Поэтому изотерма поверхностного натяжения растворов ПАВ имеет излом (рис. 89). На графиках зависимости других свойств растворов этих ПАВ от концентрации также обнару-

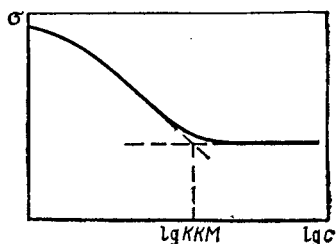
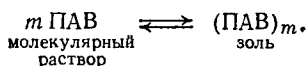


Рис. 89. Зависимость поверхностного натяжения раствора высокомолекулярного ПАВ от логарифма концентрации

ККМ — критическая концентрация мицеллообразования

живаются изломы в области невысоких концентраций. Эти аномалии свойств растворов ПАВ с достаточно большой молекулярной массой объясняются тем, что при определенной, характерной для данного вещества, концентрации в растворе образуются агрегаты — мицеллы, состоящие из десятков и сотен молекул. Эта концентрация называется *критической концентрацией мицеллообразования* (ККМ). Величина ККМ соответствует истинной молекулярной растворимости ПАВ. При увеличении содержания ПАВ в растворе возрастает число мицелл, но концентрация молекулярно-растворенного ПАВ останется постоянной, равной ККМ. Поэтому и поверхностное натяжение растворов ПАВ при концентрации большей, чем ККМ, будет постоянным. Между мицеллами и молекулами ПАВ устанавливается динамическое равновесие



Такие ПАВ, которые при определенной концентрации могут образовывать в растворе мицеллы, называются *коллоидными ПАВ*. Золи коллоидных ПАВ являются типичными лиофильными зольями. При разбавлении растворов коллоидных ПАВ мицеллы распадаются на молекулы (или ионы). Изменяя условия существования такой равновесной системы (температуру, концентрацию), можно получить или истинный (гомогенный) раствор, или коллоидный (гетерогенный) раствор. Подобным свойством обладают не только растворы мыл и других моющих веществ, но и растворы дубящих веществ (таннидов), и некоторых красителей.

Коллоидные растворы ПАВ — устойчивые системы несмотря на гетерогенность и очень большую межфазную поверхность. Так как молекулы ПАВ в мицеллах ориентируются полярными группами к полярной дисперсионной среде (воде), то межфазное поверхностное натяжение будет очень маленьким. Следовательно, поверхностная энергия таких дисперсных систем также очень мала и для их устойчивости вполне достаточно сольватных слоев, образующихся при взаимодействии полярных групп молекул ПАВ с молекулами дисперсионной среды.

§ 2. СТРОЕНИЕ МИЦЕЛЛ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ

При небольших концентрациях водные растворы коллоидных ПАВ молекулярно дисперсны и молекулы растворенного вещества свободно перемещаются в растворе независимо друг от друга (рис. 90, *а*). При увеличении концентрации до ККМ начинают образовываться мицеллы, представляющие собой сферические агрегаты, у которых углеводородные цепи молекул соединяются друг с другом, а полярные группы обращены наружу (рис. 90, *б*). Число молекул ПАВ в одном таком агрегате обычно составляет 50—100. По строению сферические агрегаты из молекул катионо- или анионоактивного ПАВ очень похожи на обычные коллоидные мицеллы. Двойной электрический слой у поверхности мицеллы коллоидных ПАВ возникает за счет частичной диссоциации полярных групп, ориентированных к водной фазе (рис. 91).

При последующем увеличении концентрации раствора размер мицелл возрастает и изменяется их форма. Углеводородные цепи располагаются параллельно друг другу и мицеллы сначала принимают форму палочек (рис. 90, *в*), а затем пластинок, состоящих из двух рядов молекул ПАВ, ориентированных друг к другу углеводородными цепями (рис. 90, *г*). Дальнейшее увеличение концентрации приводит к соединению мицелл друг с другом и образованию геля. Процесс изменения состояния ПАВ в растворе с уве-

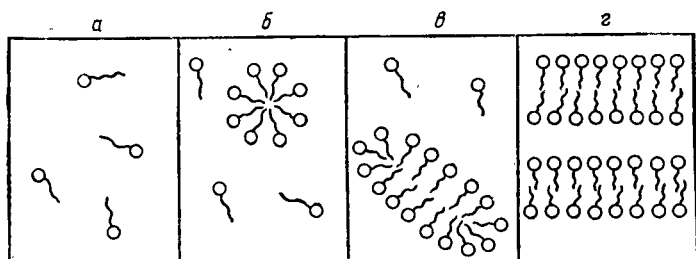


Рис. 90. Схема образования мицелл в растворах коллоидных ПАВ:

а — молекулярно-дисперсный разбавленный раствор ПАВ; *б* — раствор ПАВ со сферическими мицеллами; *в* — раствор ПАВ с палочкообразными мицеллами; *г* — концентрированный мицеллярный раствор ПАВ

личением концентрации можно представить схемой:

Молекулярный раствор $\longrightarrow$ Золь $\longrightarrow$ Гель.

Одним из характерных свойств растворов коллоидных ПАВ, связанным с их мицеллярным строением, является *солюбилизация* — растворение органических неполярных веществ в водных мицеллярных растворах ПАВ. Механизм солюбилизации заключается в проникновении неполярных молекул веществ в неполярное ядро мицеллы (рис. 92). При этом углеводородные цепи раздвигаются и объем мицеллы увеличивается. При солюбилизации в пластинчатых мицеллах неполярные молекулы внедряются между слоями молекул ПАВ и располагаются среди их неполярных углеводородных цепей, при этом расстояние между отдельными молекулярными слоями увеличивается (рис. 93).

Количество солюбилизированного вещества возрастает с увеличением концентрации раствора ПАВ. Данной температуре и концентрации ПАВ соответствует вполне определенное насыщение раствора органическим веществом. В результате солюбилизации получают устойчивые дисперсные системы.

Возможна и обратная солюбилизация, т. е. растворение воды в неполярных средах, содержащих мицеллярно растворимые ПАВ. В этом случае внутренняя часть мицелл состоит из полярных групп и молекулы воды распределяются между ними.

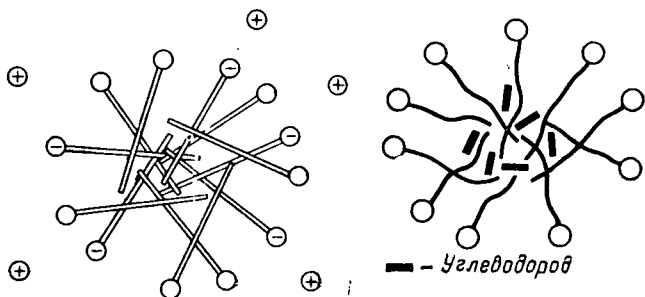


Рис. 91. Строение мицеллы анионоактивного ПАВ

Рис. 92. Схема солюбилизации углеводородов в сферической мицелле ПАВ

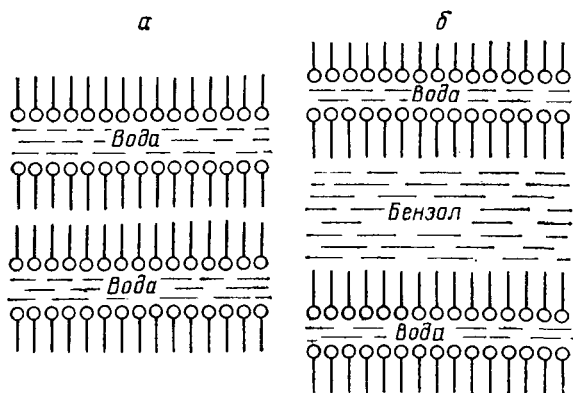


Рис. 93. Схема солюбилизации бензола в пластинчатой мицелле ПАВ:

а — мицеллярный раствор до солюбилизации; *б* — то же после солюбилизации

§ 3. ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ПАВ

Наиболее важное свойство растворов коллоидных ПАВ — это их моющее действие. Как правило, частицы загрязняющих веществ являются гидрофобными, т. е. не смачиваются водой. Поэтому даже при высокой температуре моющее действие чистой воды очень мало. Удаление загрязнений с любой поверхности значительно облегчается, если применяют раствор коллоидных ПАВ.

При контакте раствора ПАВ — мыла или любого моющего средства — с загрязненной поверхностью молекулы ПАВ образуют хорошо гидратированные адсорбционные слои на гидрофобных частицах загрязнений и на очищаемой поверхности (рис. 94). В результате поверхность частиц гидрофилизуется, такие частицы смачиваются водой, отрываются от очищаемой поверхности и переходят в жидкую фазу. При этом концентрация молекул ПАВ в растворе не изменяется, так как количество адсорбированных молекул компенсируется в растворе за счет распада мицелл. Моющее действие усиливается еще и тем, что коллоидные ПАВ являются хорошими пенообразователями и частицы загрязнений вместе с пеной легко удаляются водой.

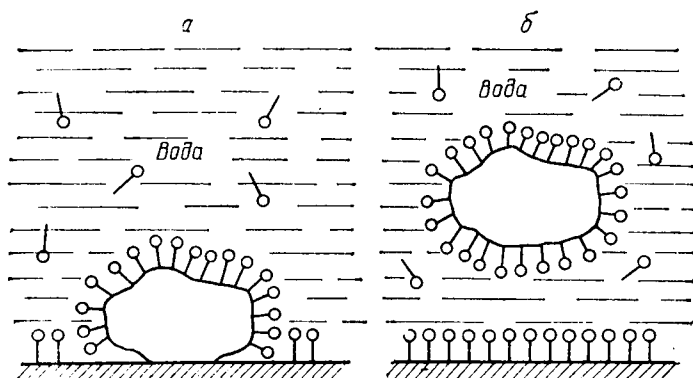


Рис. 94. Схема, объясняющая механизм моющего процесса:
 а — адсорбция на гидрофобной частице молекул мыла; б — переход гидрофобизированной частицы в жидкую фазу

Следует отметить, что важным условием широкого применения синтетических ПАВ как моющих средств в быту и промышленности является способность их достаточно быстро и полно разлагаться в объектах окружающей среды (в воде и почве), в противном случае они могут представлять серьезную экологическую опасность.

В пищевой промышленности коллоидные ПАВ применяют для увеличения пластичности шоколадных масс, теста, колбасного фарша, косметических препаратов. Коллоидные ПАВ также используют для флотации при обогащении руд, для увеличения нефтеотдачи скважин, для получения пен при тушении пожаров.

Вопросы для повторения

1. На какие группы и по какому признаку разделяют поверхностно-активные вещества?
2. Чем объясняются особенности в поведении растворов коллоидных поверхностно-активных веществ?
3. Как зависит поверхностное натяжение растворов коллоидных ПАВ от концентрации?
4. Как можно изменить равновесие в растворах коллоидных ПАВ?
5. Что называется критической концентрацией мицеллообразования?
6. Какое строение имеют мицеллы коллоидных ПАВ в водных растворах невысоких концентраций?

7. Какова причина возникновения двойного электрического слоя у мицелл коллоидных ПАВ?

8. Чем объясняется агрегативная устойчивость растворов коллоидных ПАВ?

9. Что произойдет, если к концентрированному раствору мыла прибавить немного бензола?

10. Как изменится вязкость раствора коллоидных ПАВ при увеличении концентрации?

11. Какое строение должны иметь мицеллы коллоидного ПАВ в неполярной дисперсионной среде?

12. Какие процессы лежат в основе моющего действия?

13. Существуют ли ограничения для применения ПАВ как моющих средств?

ГЛАВА XII

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ И ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

§ 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

К микрогетерогенным и грубодисперсным системам относятся суспензии, эмульсии, аэрозоли, порошки (см. гл. VI, § 2). По сравнению с коллоидными частицами в этих системах частицы дисперсной фазы имеют значительно большие размеры и они уже видны в оптический микроскоп. В микрогетерогенных и грубодисперсных системах не проявляются такие молекулярно-кинетические свойства, как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление.

Вместе с тем у микрогетерогенных и грубодисперсных систем есть и общие признаки с коллоидными системами. Они гетерогенны, т. е. состоят из нескольких фаз с достаточно большой поверхностью раздела, а следовательно, и со значительным запасом поверхностной энергии. Поэтому, как и коллоидные системы, микрогетерогенные и грубодисперсные системы термодинамически неравновесны и у них существует тенденция к самопроизвольному уменьшению дисперсности путем агрегации частиц дисперсной фазы. Агрегативная устойчивость таких систем, за исключением систем с газовой дисперсионной средой, также обусловлена стабилизатором, который адсорбируется на частицах дисперсной фазы.

Микрогетерогенные и грубодисперсные системы очень распространены в природе и технике. Большинство пищевых продуктов представляют собой микрогетерогенные или грубодисперсные системы.

§ 2. СУСПЕНЗИИ

Суспензии представляют собой дисперсные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой.

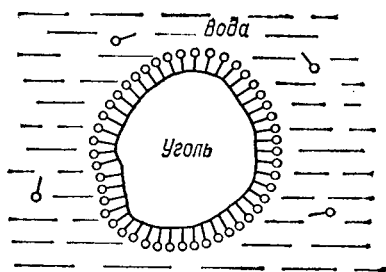
Суспензии седиментационно неустойчивы, их частицы оседают или всплывают в зависимости от плотности дисперсионной среды и дисперсной фазы. Суспензии одновременно поглощают и отражают свет, в проходящем свете они мутные.

Не обладая седиментационной устойчивостью, суспензии могут быть устойчивы агрегативно, т. е. их частицы сохраняют постоянные размеры. Агрегативная устойчивость суспензий обусловлена тем, что их частицы имеют на поверхности двойной электрический слой или сольватную оболочку. Механизм образования двойного электрического слоя преимущественно адсорбционный, т. е. двойной слой формируется благодаря адсорбции на поверхности твердой частицы одного из ионов присутствующего в дисперсионной среде электролита. Значение электрокинетического потенциала суспензии близко к потенциалу зольей, и агрегативная устойчивость в этом случае определяется электростатическим отталкиванием одноименно заряженных частиц.

Суспензии могут быть агрегативно устойчивы и за счет образования сольватной оболочки частиц. В таких суспензиях частицы или сами хорошо смачиваются жидкой дисперсионной средой или свойство смачиваться придают им искусственно. В том и в другом случае на поверхности частиц суспензии образуется сольватная оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты.

Примером агрегативно устойчивых суспензий с сольватационным механизмом устойчивости являются суспензии кварца в воде и сажи в бензоле. Кварц хорошо смачивается водой, сажа — бензолом, и эти суспензии сохраняют агрегативную устойчи-

Рис. 95. Схема, иллюстрирующая стабилизацию суспензии сажи в воде поверхностно-активным веществом



вость без введения третьего компонента — стабилизатора. Если размешать порошок сажи в воде, то получается агрегативно неустойчивая система. Частицы сажи водой не смачиваются, поэтому гидратная оболочка на поверхности частиц не образуется и незащищенные частицы легко соединяются друг с другом. Устойчивость такой суспензии можно придать, вводя в нее третий компонент — поверхностно-активное вещество, растворимое в дисперсионной среде. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на частицах угля (сажи) своими неполярными группами, сообщают поверхности частиц свойство смачиваться водой, т. е. гидрофилизуют ее (рис. 95). Благодаря этому вокруг частиц образуются гидратные оболочки и тем самым обеспечивается агрегативная устойчивость суспензии.

Устойчивую суспензию какого-либо полярного вещества, например кварца, в неполярной среде (бензоле) можно получить, если добавить в дисперсионную среду растворимое в ней ПАВ (стеариновую или олеиновую кислоту).

Вязкость разбавленных суспензий мало отличается от вязкости дисперсионной среды. Высококонцентрированные суспензии (пасты) имеют свойства структурированных систем и характеризуются высокой вязкостью.

Суспензии — очень распространенные дисперсные системы. К ним относятся глинистые, цементные и известковые «растворы», масляные краски. Шоколадная масса при температуре несколько выше 35°C представляет собой суспензию частиц какао и кристалликов сахара в жидком какао-масле. В высококачественном шоколаде основная часть твердой фазы должна состоять из частиц, размер которых не превышает 25 мкм. Порошок какао, размешанный в воде, дает также суспензию. Для при-

дания лучшей устойчивости такой суспензии порошок какао обрабатывают щелочными растворами. В результате омыления жиров, входящих в состав какао-масла, на поверхности частиц какао осаждается небольшое количество солей жирных кислот, растворимых в воде, которые, являясь ПАВ, стабилизируют суспензию в воде.

Суспензия, в основном карбоната кальция, образуется при очистке сока сахарной свеклы (диффузионного сока) путем последовательной обработки его раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и диоксидом углерода.

Помадные массы кондитерского производства представляют собой высококонцентрированные суспензии (пасты), твердой фазой в которых являются кристаллики сахарозы, а жидкой фазой — раствор сахарозы, глюкозы, мальтозы в воде. В готовой помаде содержание жидкой фазы должно быть 40—45%, твердой — 55—60%, размер кристаллов — не больше 20 мкм.

§ 3. ЭМУЛЬСИИ

Эмульсиями называются дисперсные системы, состоящие из жидкой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды. Обязательным условием образования эмульсий является нерастворимость вещества дисперсной фазы в среде. Размер частиц дисперсной фазы эмульсий колеблется в пределах от 10^{-5} до 10^{-3} см, т. е. их можно отнести к микрогетерогенным системам.

Обычно эмульсии получают методом механического диспергирования, хотя в принципе возможно получение их и методом конденсации. Для диспергирования применяют мешалки, смесители, гомогенизаторы, коллоидные мельницы. Диспергирование одной жидкости в другой происходит достаточно легко, поэтому для получения высокодисперсных эмульсий можно использовать ультразвук.

Жидкости, из которых получают эмульсии, нерастворимы друг в друге и, следовательно, сильно отличаются по своим свойствам. Обычно одной из жидкостей является вода, а другой — какая-либо неполярная нерастворимая в воде жидкость, называемая маслом. Это может быть и масло, и бензол, хлороформ, керосин и т. п.

По полярности жидкости дисперсной фазы и дисперсионной среды все эмульсии можно разбить на два типа: 1) эмульсии масла в воде (м/в), или эмульсии первого рода (прямые) и 2) эмульсии воды в масле (в/м), или эмульсии второго рода (обратные). В зависимости от концентрации дисперсной фазы различают эмульсии разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. К разбавленным эмульсиям относятся эмульсии, содержащие не более 0,1% (об.) дисперсной фазы. Концентрированными считаются эмульсии с содержанием дисперсной фазы не более 74%, в которых сохраняется сферическая форма частиц. Эмульсии с содержанием дисперсной фазы более 74% (об.) называются высококонцентрированными. Капельки дисперсной фазы в этих эмульсиях настолько сближены, что деформируют друг друга, приобретая форму многогранников, разделенных тонкими пленками дисперсионной среды.

Эмульсии — седиментационно неустойчивые системы. Если дисперсная фаза и дисперсионная среда отличаются по плотности, то возможна седиментация (или всплывание) капель дисперсной фазы, т. е. нарушение однородности частичной концентрации. Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном слиянии капель дисперсной фазы — *коалесценции*. Этот процесс может привести к разрушению эмульсии и разделению ее на два жидких слоя.

Разбавленные эмульсии, как правило, являются высокодисперсными системами, размер частиц которых близок к коллоидным. Благодаря возможному образованию на поверхности капелек разбавленных эмульсией двойного ионного слоя и очень низкой частичной концентрации, такие эмульсии агрегативно устойчивы.

Концентрированные эмульсии могут быть устойчивыми только при наличии третьего компонента — стабилизатора или эмульгатора. Роль эмульгатора в образовании устойчивой эмульсии двойная. Во-первых, он адсорбируется на границе раздела фаз (масло — вода) и снижает межфазное поверхностное натяжение, т. е. служит поверхностно-активным веществом, и, во-вторых, концентрируясь на поверхно-

сти капелек дисперсной фазы, эмульгатор образует механически прочный слой (пленку). Наличие такой защитной пленки на поверхности частиц дисперсной фазы препятствует их агрегированию, т. е. предохраняет эмульсию от коалесценции.

Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. Эмульгаторы, лучше растворимые в воде, способствуют образованию прямых эмульсий (м/в); эмульгаторы, лучше растворимые в неполярных жидкостях, дают обратные эмульсии (в/м) (рис. 96).

Для эмульсии типа м/в эффективными эмульгаторами могут быть растворимые в воде мыла, т. е. натриевые и калиевые соли жирных кислот. Мыла, нерастворимые в воде (магниевые, кальциевые, алюминиевые), служат эмульгаторами эмульсии типа в/м. Эмульгирующее действие могут проявлять порошки. Порошки веществ, хорошо смачиваемых водой, например мела, гипса, глины, стабилизируют эмульсии типа м/в, гидрофобные порошки (сажа) стабилизируют эмульсии типа в/м (рис. 97).

Искусственное изменение природы эмульгатора, превращение его из растворимого в воде в растворимый в масле, может привести к изменению типа эмульсии. Так, например, если к эмульсии типа м/в, стабилизированной натриевым мылом, прибавить раствор хлорида кальция, то образуется нерастворимое в воде кальциевое мыло и эмульсия м/в превратится в эмульсию в/м. Это явление получило название *обращения фаз*.

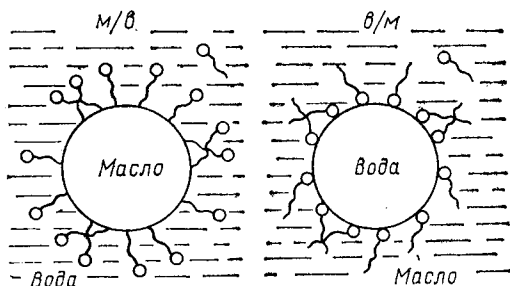
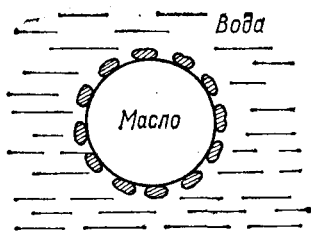


Рис. 96. Расположение молекул эмульгатора на каплях эмульсий типа м/в и в/м

Рис. 97. Расположение частиц гидрофильного порошка на поверхности капли эмульсии



При промышленных методах получения концентрированных эмульсий, например при сбивании сливочного масла или приготовления маргарина, образуются эмульсии смешанного типа, т.е. наряду с эмульсией м/в имеется и эмульсия в/м.

На практике часто требуется разрушить эмульсию и выделить ее составные части. В разбавленных эмульсиях, стабилизатором которых является электролит и устойчивость определяется двойным ионным слоем, коалесценция может быть вызвана теми же методами, что и коагуляция коллоидных растворов. Гораздо сложнее разрушить эмульсию, стабилизированную неионогенным эмульгатором. В некоторых случаях расслоение эмульсии можно вызвать нагреванием. При повышении температуры уменьшается адсорбция эмульгатора и тем самым снижается устойчивость эмульсии. Используют также метод вытеснения эмульгатора веществом, обладающим большей адсорбционной способностью, но которое не может образовывать защитную пленку на поверхности капелек дисперсной фазы. К разрушению эмульсии приводит и механическое воздействие — сбивание, центрифугирование, фильтрование. Прибавление к эмульсии электролита, изменяющего природу эмульгатора, также может вызвать ее разрушение.

Особенно важной стала проблема разрушения эмульсии в связи с необходимостью тщательной очистки сточных вод.

К эмульсиям относится ряд важнейших жиродержащих продуктов питания. Молоко, сливки, сливочное масло, сметана, майонез — все это эмульсии. Жиры являются необходимой составной частью пищи, но так как они нерастворимы в воде, то они лучше усваиваются в эмульгированном состоянии. Если в пищу употребляются жидкие или твердые жиры (растительное масло, животный жир), то в организме они сначала переводятся в эмульгированное

состояние под влиянием желчи и потом в такой форме хорошо усваиваются.

Распространенным пищевым продуктом является маргарин. Он представляет собой в основном концентрированную эмульсию воды (молока) в предварительно рафинированном (очищенном от примесей) пищевом жире. В качестве эмульгаторов при производстве маргарина применяют натуральные продукты — яичный желток, лецитин, или специальные пищевые эмульгаторы — моноглицериды жирных кислот, сахароглицериды.

Для повышения пищевой ценности хлебо-булочных изделий и улучшения их вкуса в тесто вводят жиры. Внесение жира в тесто в виде тонкодисперсной эмульсии (м/в) заметно улучшает качество хлеба. Жировые эмульсии применяют в хлебопечении и для смазывания форм.

Многие мази и кремы, выпускаемые фармацевтической и парфюмерной промышленностью, представляют собой эмульсию.

§ 4. ПЕНЫ

Пенами называются грубые высококонцентрированные дисперсные системы, в которых дисперсная фаза — газ, а дисперсионная среда — жидкость. Пузырьки газа в пенах имеют большие размеры, форму многогранников и отделены друг от друга очень тонкими прослойками дисперсионной среды (рис. 98).

Для получения пен применяют обычно дисперсионные методы: интенсивное встряхивание или перемешивание жидкости, продавливание (барботирование) газа через пористые фильтры в жидкость. Реже используют конденсационные методы. Образо-

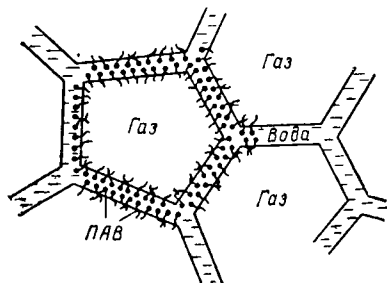


Рис. 98. Структура пены

вание пенообразной структуры теста при его брожении или при термическом разложении химических разрыхлителей — примеры конденсационного метода получения пен.

Устойчивую пену можно получить только с использованием стабилизатора — пенообразователя. Чистые жидкости не обладают способностью образовывать устойчивую пену. Наличие пены всегда свидетельствует о присутствии в жидкости посторонних веществ (загрязнений).

Устойчивость пены зависит от природы пенообразователя, его концентрации и температуры. Пенообразователями могут быть поверхностно-активные вещества, молекулы которых имеют достаточно длинную углеводородную цепь. К типичным пенообразователям водных пен относятся спирты, мыла, белки, сапонин (экстрагируемое из растений соединение, обладающее поверхностно-активными свойствами). Низкомолекулярные поверхностно-активные вещества, уменьшая поверхностное натяжение, облегчают образование пены, но не придают ей стабильности, и она быстро разрушается. Пенообразующие вещества с длинной молекулярной цепью, адсорбируясь на границе вода — воздух, формируют высоковязкую структурированную пленку, препятствующую истечению жидкости из прослоек дисперсионной среды (см. рис. 98). В этом случае толщина слоя жидкости между пузырьками воздуха уменьшается медленно и пена может существовать длительное время.

С повышением температуры устойчивость пены уменьшается, так как при этом снижается адсорбция пенообразователя на границе фаз и уменьшается вязкость жидкости.

Пены и пенообразование имеют важное практическое значение. Действие мыла и других моющих средств при удалении загрязнений с любой поверхности связано с пенообразованием. Очень важная область использования пен — тушение пожаров. Противопожарная пена обычно содержит в виде дисперсной фазы диоксид углерода, такая пена имеет невысокую плотность, что позволяет применять ее для тушения горящих органических жидкостей. При тушении она покрывает поверхность и препятствует доступу к ней воздуха.

Пенообразные системы очень распространены в пищевой промышленности. Такие продукты, как хлеб и ряд кондитерских изделий, имеют структуру пены, и это определяет не только их вкусовые свойства, но и пищевую ценность. Для приготовления вспененных кондитерских изделий (пастила, зефир, суфле) в качестве пенообразователя применяют белок, иногда экстракт чая, метилцеллюлозу.

Для повышения стойкости пищевых пен в них вводят стабилизаторы — вещества, повышающие вязкость дисперсионной среды (агар, агароид, крахмал). Увеличение вязкости жидкости в пленках пены уменьшает скорость ее «стекания» и соответственно повышает стойкость пены.

В сточных водах различных промышленных предприятий обычно содержатся поверхностно-активные вещества. Для очистки таких вод используют специальные установки, в которых вода, падая с высоты, образует пену. Пузырьки пены захватывают нефть, масла и другие загрязняющие воду вещества и выносят их на поверхность. Пену вместе с загрязняющими веществами уже легко удалить с поверхности.

Вместе с тем в ряде производств образование пены нежелательно. Она мешает перемешиванию и выпариванию жидкостей. Особенно вредны пены, образующиеся в сточных водах, которые содержат пенообразователи. Эти пены покрывают слоем поверхность водоемов и, прекращая доступ кислорода в воду, вызывают гибель всех живых организмов. Пену можно разрушить введением в нее веществ, которые, обладая высокой поверхностной активностью, сами не дают стойкой пены. Они вытесняют пенообразователь с границы раздела фаз, разрушая тем самым структурированную пленку. Такие вещества получили название пеногасителей. Обычно ими являются спирты (пентилловый, октиловый), жирные кислоты, сложные эфиры. Пены можно разрушить и механическим путем.

§ 5. АЭРОЗОЛИ

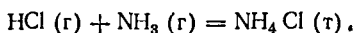
Аэрозолями называют дисперсные системы, дисперсной фазой которых могут быть твердые частицы или капельки жидкости, а дисперсионной средой является газ (воздух).

Обычно аэрозоли классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы. Аэрозоли с жидкой дисперсной фазой называют *туманами*, с твердыми частицами — *дымами*. Аэрозоли с твердой дисперсной фазой, размеры частиц которых больше, чем у дымов, обычно называют *пылью*.

Это деление довольно условно, так как обычный дым, образующийся при сгорании топлива, содержит твердые частицы сажи и золы, а также жидкие капли продуктов перегонки топлива и воды. Твердые частицы дыма могут адсорбировать влагу из атмосферного воздуха и, в свою очередь, капли жидкости могут включать в себя твердые частицы. Такие сложные дисперсные системы, включающие и дым, и туман, часто образуются в задымленной атмосфере промышленных городов; они получили название *смог* (от англ. *smoke* — дым и *fog* — туман).

Размер частиц аэрозолей лежит в пределах от 10^{-5} до 10^{-2} см. Например, капельки обычного тумана имеют размер порядка $5 \cdot 10^{-5}$ см, частицы табачного дыма — от 10^{-4} до 10^{-5} см, природная пыль — от 10^{-4} до 10^{-2} см.

Как и любые дисперсные системы, аэрозоли могут быть образованы двумя методами — конденсационным и диспергационным. К конденсационному методу относится возникновение тумана при охлаждении насыщенного пара. В результате реакции между хлороводородом и аммиаком в газовой фазе получают твердые частицы хлорида аммония, образующие в воздухе белый дым:



При диспергационных методах получения аэрозолей твердые или жидкие вещества размельчаются обычно механическим путем, а затем твердые частицы или жидкие капельки распределяются в газе. Так образуется мучная пыль на мельницах, пыль сахарной пудры и порошка какао на кондитерских предприятиях. Широко распространено пневматическое распыление жидкостей с помощью так называемых аэрозольных баллончиков при получении парфюмерно-косметических аэрозолей, аэрозолей инсектицидов, эмалей.

По оптическим свойствам аэрозоли мало чем от-

личаются от обычных коллоидных растворов, для них также характерно светорассеяние. Однако вследствие большой разницы в показателях преломления газовой дисперсионной среды и жидкой или твердой дисперсной фазы для аэрозолей характерно более интенсивное светорассеяние, и они не пропускают свет. На этом свойстве аэрозолей основано применение маскировочных дымовых завес. Благодаря светорассеянию аэрозоли, находящиеся в верхних слоях атмосферы, могут уменьшать интенсивность солнечной радиации и влиять на климатические условия.

Очень низкая вязкость и малая плотность газовой дисперсионной среды влияют на характер движения частиц в аэрозолях, на их молекулярно-кинетические свойства. Достаточно крупные частицы аэрозолей под действием силы тяжести должны были бы осесть, однако благодаря конвекционным потокам воздуха они могут находиться долго во взвешенном состоянии, т. е. аэрозоли обладают своеобразной седиментационной устойчивостью.

У частиц аэрозолей нет двойного электрического слоя, но в определенных условиях они приобретают электрический заряд (электризация частиц). Заряд частиц аэрозолей может появиться в результате трения при их распылении или вследствие адсорбции на поверхности частиц газовых ионов, образующихся под действием космических лучей. Экспериментально установлено, что обычно частицы аэрозолей металлов и их оксидов несут отрицательный заряд, частицы неметаллов заряжены положительно. Положительно заряжены частицы аэрозоля крахмала, отрицательно — частицы муки. В отличие от коллоидных систем, в которых заряд частицы определяется избирательной адсорбцией ионов, величину и знак заряда частиц аэрозолей заранее предвидеть нельзя.

Электризация частиц может произойти при получении аэрозолей методом диспергирования, причем крупные и мелкие частицы приобретают заряды противоположных знаков. В аэрозолях больших объемов, например в облаках, постепенно может происходить разделение частиц по высоте. Более тяжелые крупные частицы концентрируются в нижней части объема, более мелкие — в верхней. Так как эти частицы несут противоположные по знаку заряды, то

возникает электрическое поле высокой напряженности. Если напряженность поля будет больше, чем 300 В/см, то возможен пробой воздуха, т. е. молния.

Электрические заряды отдельных частиц аэрозолей очень невелики, и поэтому они не могут определять агрегативную устойчивость аэрозолей. При высокой дисперсности и седиментационной устойчивости аэрозоли агрегативно неустойчивы. Для них характерна быстрая коагуляция, особенно если аэрозоли полидисперсны и частицы их противоположно заряжены. Укрупнение частиц аэрозолей, в частности капелек тумана, возможно и при изотермической перегонке, при которой мелкие капельки испаряются и за счет этого увеличивается размер крупных капель.

Аэрозоли имеют большое практическое значение в ряде отраслей промышленности и сельского хозяйства. Иногда их специально получают, и они являются полезными, в других случаях они образуются самопроизвольно и, как правило, нежелательны.

Очень широко применяют аэрозоли в сельском хозяйстве для борьбы с вредными насекомыми. Для опыления лесов и полей наиболее эффективны ядохимикаты в виде аэрозолей. С помощью аэрозолей защищают фруктовые сады от заморозков. Дым, который образуется при горении костров, препятствует тепловому излучению поверхности земли и на какое-то время создает в саду теплый микроклимат.

Жидкое топливо сжигают в топках в распыленном состоянии, т. е. в виде аэрозоля.

Различные поверхности часто окрашивают путем пневматического распыления красок и лака. Этот метод окраски очень производителен и обеспечивает получение равномерного покрытия высокого качества.

Аэрозоли широко применяют в медицине для введения лекарственных препаратов через дыхательные пути непосредственно в легкие, где они легко всасываются и быстро поступают в кровь.

Один из самых распространенных процессов в технике — это высушивание. В промышленности, в том числе и в пищевой, проводят высушивание в распылительных сушилках. Подлежащая сушке жидкость, обычно представляющая собой раствор

нелетучего компонента в летучем растворителе, распыляется до мельчайших капелек в сухом горячем воздухе. Благодаря большой удельной поверхности аэрозоля испарение идет очень интенсивно и сушка осуществляется за 15—20 с. Таким способом получают сухие молоко, кровь, альбумин.

Часто аэрозоли нежелательны, так как могут приносить большой материальный ущерб. В многих производствах вместе с дымом в воздух выбрасываются громадные количества ценных веществ, которые загрязняют окрестности, уничтожают растительность и отрицательно влияют на здоровье людей. Особенно опасны аэрозоли для людей, работающих на производствах, на которых возможно образование мельчайших твердых частиц. Даже химически инертные вещества в виде аэрозолей могут вызвать ряд легочных заболеваний.

Особое место среди аэрозолей занимают биоаэрозоли. Это микроорганизмы, в том числе вирусы, пыльца и споры растений, взвешенные в воздухе. Пыльца, выделяемая цветущими растениями, легко переносится потоками воздуха и, попадая в дыхательные пути, вызывает у некоторых людей заболевание — аллергию. Биоаэрозоли, особенно аэрозоли вирусов, способствуют распространению инфекционных болезней.

Пыли многих веществ образуют с воздухом взрывоопасные смеси и поэтому могут быть причиной серьезных аварий на производствах.

Взрыв — одна из разновидностей реакции горения, протекающая очень быстро с выделением тепла и большого количества газообразных продуктов сгорания. При горении твердых частиц процесс начинается с поверхности, а так как у аэрозолей удельная поверхность очень велика, то и горение идет с очень большой скоростью, т. е. со взрывом. Для взрыва необходима определенная концентрация пыли в воздухе (табл. 3) и, кроме того, должен быть источник воспламенения.

Источником воспламенения может служить открытый огонь (пламя спички, горящая папироса), искры в неисправных электрических приборах, разряд статического электричества. Для предотвращения взрывов горючей пыли необходимо строго соблюдать противопожарные мероприятия, применять специальные герметичные электрические приборы и должны быть приняты меры для снятия статического электричества (заземление).

В настоящее время в связи с усилением охраны природы большое внимание уделяется советам.

*Таблица 3. Предельно-допустимая концентрация (ПДК)
по взрывоопасности в воздухе некоторых пылей пищевых
производств*

Наименование пыли	ПДК, г/м ³	Наименование пыли	ПДК, г/м ³
Мука пшеничная	35,3	Порошок какао	103,0
Мука ржаная	27,7	Пыль табачная	101,0
Мука ячменная	32,8	Пыль чайная	32,8
Крахмал картофель- ный	40,3	Пыль сахарная	8,9
Крахмал кукурузный	63,0	Шрот подсолнечный	7,6
Глюкоза кристалличе- ская	15,0	Шрот хлопковый	10,1

ванию методов очистки воздуха от взвешенных в нем частиц перед выбросом его в атмосферу, т. е. разрабатываются методы разрушения аэрозолей.

Существует много методов разрушения аэрозолей, в основе которых лежат такие процессы, как инерционное осаждение, фильтрация, электростатическое осаждение и коагуляция. Выбор метода разрушения зависит от вида аэрозоля (химической природы и размера его частиц).

Инерционное осаждение проводят в устройствах, называемых циклонами. Циклон представляет собой металлический цилиндр, в котором поток воздуха с частицами пыли движется по спирали. При этом частицы отбрасываются на стенки и оседают на них. Циклоны применяют для разделения грубых аэрозолей с крупными частицами.

Мелкие частицы можно отделить с помощью тканевых или волокнистых фильтров. В качестве фильтров обычно применяют хлопчатобумажные, синтетические или шерстяные ткани. Действие этих фильтров основано на механическом задержании частиц, не проходящих через поры ткани. Тканевые фильтры легко забиваются, поэтому их применяют для осаждения аэрозолей низкой концентрации. Волокнистые фильтры изготавливают из смеси шерсти или хлопка с асбестом, из стеклянной ваты и других материалов. Часто используют и специальную фильтровальную бумагу. Действие волокнистых фильтров сводится к инерционному осаждению на них частиц аэрозоля.

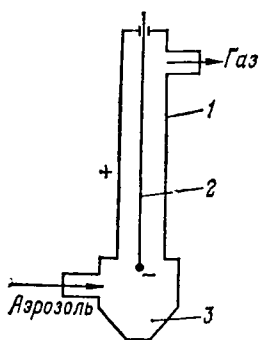


Рис. 99. Принципиальная схема электрофильтра:

1 — труба; 2 — электрод; 3 — бункер для сбора пыли

Поток аэрозоля, проходя через фильтр и огибая волокна, непрерывно меняет свое направление, при этом частицы аэрозоля задерживаются на поверхности волокон. Разработаны фильтры из ультратонких волокон, способные отделять частицы размером 10^{-4} см.

Электростатическое осаждение аэрозолей осуществляется с помощью электрофильтра, принципиальное устройство которого показано на рис. 99. Воздух с частицами пыли проходит по трубе 1 между двумя электродами, одним из которых служит проволока 2, а другим — заземленный корпус трубы 1. На электроды подается напряжение 25—100 кВ. В этих условиях возникает электрический (коронный) разряд и поток электронов ионизирует молекулы газа, находящегося между электродами. Образующиеся ионы адсорбируются частицами аэрозоля и сообщают им заряд, под действием которого частицы пыли осаждаются на аноде (стенках трубы).

Один из методов разрушения облаков и туманов основан на коагуляции аэрозолей. Ее осуществляют распылением в аэрозоль гигроскопических веществ или твердого диоксида углерода, частицы которых становятся центрами конденсации или кристаллизации. Коагуляцию аэрозолей можно вызвать также воздействием на них ультразвука. Ультразвук ускоряет движение частиц аэрозоля и способствует соединению их в крупные агрегаты, которые затем легко отделяются в циклонах.

§ 6. ПОРОШКИ

При дроблении и измельчении твердых тел получают дисперсные системы, которые принято называть порошками. Порошки — это грубодисперсные системы, частицы которых имеют большие размеры и

видны визуально. К типичным порошкам относятся мука, сахарная пудра, какао.

Важной характеристикой порошков является их дисперсность, и поэтому существует много методов определения размера частиц порошков. Наиболее распространен ситовой анализ, при котором порошок просеивают через набор сит с отверстиями различных размеров.

Характерной особенностью порошков является их свойство переходить в псевдоожигенное состояние. Если порошок поместить в сосуде с пористым дном, то, пропуская через него снизу воздух с постепенно увеличивающейся скоростью, можно изменить свойства порошка. При малых скоростях воздух проходит через порошок, не изменяя его объема. При достижении определенной скорости воздуха слой порошка равномерно расширяется в результате того, что твердые частицы начинают интенсивно перемещаться относительно друг друга. По мере расширения слоя увеличивается его текучесть, т. е. порошок приближается по этому свойству к жидкости. С увеличением давления воздуха слой порошка становится похожим на кипящую жидкость, отчего и получил название «кипящего слоя». Порошки в псевдоожигенном состоянии благодаря текучести легко перемещаются по наклонной плоскости, что используется в промышленных транспортных желобах. Некоторые порошки переходят в текучее состояние при осторожном пересыпании. Однако для ряда порошков пересыпание приводит к образованию крупных, но не очень прочных сферических частиц — гранул. Более прочные гранулы получают при механическом уплотнении предварительно увлажненных порошков или порошков, в которые добавлены склеивающие вещества.

§ 7*. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ С ТВЕРДОЙ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДОЙ

Согласно классификации дисперсных систем по агрегатному состоянию возможно существование дисперсных систем с твердой дисперсионной средой. В зависимости от размеров частиц они могут быть коллоидными, микрогетерогенными и даже грубодисперсными системами с газовой, жидкой или твердой дисперсной фазой. В природе и технике эти системы широко распространены,

по изучены они гораздо в меньшей степени, чем лиозоли или аэрозоли.

Наибольшее практическое значение имеют твердые дисперсные системы с газовой дисперсной фазой. Такие системы можно назвать *твердыми пенами*. В этих системах довольно крупные пузырьки газа отделены друг от друга тонкими твердыми стенками. Примером природной твердой пены является пемза. Это очень легкая горная порода вулканического происхождения. Она образуется при извержении вулканов в результате застывания и вспучивания лавы, насыщенной газами. Средняя плотность пемзы составляет $400\text{--}900\text{ кг/м}^3$, т. е. в воде она не тонет. Ее применяют как абразивный материал и как заполнитель для легких бетонов.

К твердым пенам можно отнести также искусственные строительные и изоляционные материалы: ячеистые бетоны, пеностекло, пенопласты и др. Ячеистые бетоны получают или смешиванием цементного теста с устойчивой жидкой пеной, или введением в жидкую цементную массу газообразователя. После затвердевания образуется твердый пенообразный материал, обладающий высокими теплоизоляционными свойствами. Размер пор в ячеистом бетоне находится в пределах $0,8\text{--}2\text{ мм}$. Плотность пенобетона составляет $300\text{--}500\text{ кг/м}^3$, а обычного бетона $2200\text{--}2400\text{ кг/м}^3$.

Пеностекло получают при плавлении стекла с газообразователями, которые, разлагаясь при высокой температуре, выделяют газ. При застывании получается твердая пена стекла. Этот материал обладает высокой водостойкостью, хорошими теплоизоляционными свойствами, низкой средней плотностью ($200\text{--}300\text{ кг/м}^3$). Плиты из пеностекла можно обрабатывать (пилить, сверлить).

Пенопластами называют газонаполненные пластмассы, у которых ячейки, содержащие газ, отделены друг от друга тонкими стенками. По строению пенопласты — это типичные пены. В отличие от пенопластов у поропластов ячейки сообщаются друг с другом. Очень часто ячеистая и пористая структуры образуются одновременно, в результате получают газонаполненные пластмассы со смешанной структурой. Поропласты проницаемы для газов и воды, но обладают хорошими звукоизоляционными свойствами, пенопласты имеют хорошие тепло- и электроизолярующие свойства.

Из вспененных пластмасс особое место занимают эластичные пеноматериалы — поролон. Это хорошие тепло- и звукоизоляционные материалы и вследствие очень низкой плотности являются эффективными утеплителями и амортизационными прокладками.

К дисперсным системам с твердой дисперсионной средой можно отнести капиллярно-пористые тела, в которых газовая фаза сосредоточена в узких капиллярах. Типичное капиллярно-пористое тело представляет собой обычная древесина. Шерстяные, хлопчатобумажные и другие ткани, фетр, войлок, бумага, картон — все это дисперсные системы с твердой дисперсионной средой и газовой дисперсной фазой. Для них характерна гетерогенность и большая поверхность раздела между фазами.

Гораздо более редки твердые дисперсные системы с жидкой дисперсной фазой, которые можно было бы называть твердыми эмульсиями. К твердым эмульсиям при низких температурах можно отнести маргарин, в твердой жировой основе кото-

рого распределены капельки воды. Набухшие в воде или в другой жидкости капиллярно-пористые тела (древесина, ткани) также представляют собой твердые системы с жидкой дисперсной фазой.

Наибольшее распространение имеют дисперсные системы с твердой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой (*твердые золи*). К ним относятся многие природные и искусственные самоцветы, цветные стекла, эмали, сплавы некоторых металлов. Так, один из самых красивых красных самоцветов — рубин — представляет собой кристаллический оксид алюминия, в котором распределены коллоидные частицы оксидов хрома и железа. Синий самоцвет сапфир — также твердый коллоидный раствор оксидов титана и железа в кристаллическом оксиде алюминия. В настоящее время получают синтетические рубины и сафиры из чистого оксида алюминия, в который добавлены соответствующие оксиды металлов.

Примером твердого золя является рубиновое стекло, состоящее из стеклянной массы с распределенными в ней коллоидными частицами металлического золота. В России рубиновое стекло было изготовлено впервые М. В. Ломоносовым. Из рубинового стекла сделаны Кремлевские звезды. Содержание золота в рубиновом стекле колеблется от 0,01 до 0,1%, а размер частиц золота составляет ~30 нм. Более дешевые сорта красного стекла получают, используя вместо золота медь.

Многие сплавы металлов можно рассматривать как твердые золи. Так, некоторые стали — это системы, в дисперсионной среде которых (железе) распределены коллоидные частицы цементита Fe_3C .

Дисперсными системами с твердой дисперсной фазой и твердой дисперсионной средой можно считать стеклопластики, состоящие из стеклянного волокна с нитями диаметром 10—150 мкм и синтетического полимерного связующего. Стеклопластики легко формуются, очень прочны и практически не подвергаются атмосферной коррозии. Они широко используются в авто-, авиа- и судостроении; в различных отраслях промышленности применяют стеклопластиковые трубы и емкости.

Вопросы для повторения

1. Чем отличаются микрогетерогенные дисперсные системы от коллоидных систем?
2. Что называется суспензией и какой вид устойчивости для нее характерен?
3. Что такое эмульсии и как их классифицируют?
4. Какие известны методы стабилизации эмульсий?
5. Какими свойствами должен обладать эмульгатор?
6. Как можно разрушить эмульсию?
7. Какие дисперсные системы называются пенами?
8. От чего зависит устойчивость пены? Как можно разрушить пену?
9. Что такое аэрозоли и какие их основные свойства?
10. Какова причина возникновения электрического заряда у частиц аэрозоля?
11. Чем объясняется взрывоопасность некоторых аэрозолей?

12. Какие существуют методы разрушения аэрозолей?
13. Какие дисперсные системы называются порошками, чем они отличаются от аэрозолей?
14. Какое практическое значение имеют дисперсные системы с твердой дисперсионной средой?
15. Какие пищевые продукты можно считать пенами, эмульсиями, порошками, суспензиями?

ГЛАВА XIII

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ РАСТВОРЫ

§ 1. СТРОЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Высокомолекулярные соединения получили такое название благодаря очень большой относительной молекулярной массе. Если относительная молекулярная масса обычных низкомолекулярных веществ редко достигает нескольких сотен, то молекулярная масса высокомолекулярных веществ составляет десятки и сотни тысяч, а в некоторых случаях и миллионы. Например, если относительная молекулярная масса воды равна 18, диоксида углерода — 44, глюкозы — 180, то молекулярная масса натурального каучука, являющегося высокомолекулярным соединением, находится в пределах от $7 \cdot 10^4$ до $2,5 \cdot 10^6$. Молекулы высокомолекулярных веществ из-за их большой молекулярной массы называют обычно макромолекулами.

Макромолекулы большинства высокомолекулярных соединений построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов — элементарных звеньев. Например, макромолекулы натурального каучука построены из большого числа элементарных звеньев $—C_5H_8—$. Высокомолекулярные соединения, в которых повторяющиеся звенья, т. е. остатки молекул исходных низкомолекулярных соединений, связаны друг с другом химическими связями, называют *полимерами*. Этот термин распространяется и на такие высокомолекулярные вещества, макромолекулы которых состоят из элементарных звеньев не только одного вида, но и из двух и более видов. Ис-

ходное низкомолекулярное вещество, из которого синтезирован полимер, называется *мономером*.

Элементарным звеном макромолекулы крахмала является остаток молекулы глюкозы $—C_6H_{10}O_5—$, поэтому суммарную химическую формулу крахмала изображают как $(C_6H_{10}O_5)_n$. Величина n в этой формуле обозначает число элементарных звеньев, составляющих макромолекулу, и называется коэффициентом полимеризации. Мономером для крахмала является глюкоза.

По форме макромолекул полимеры разделяются на линейные, разветвленные и сетчатые. Макромолекулы линейных полимеров представляют собой очень длинные открытые цепи, толщина которых значительно меньше длины. Например, поперечный размер линейной макромолекулы целлюлозы измеряется десятками долями нанометра, а длина — сотнями нанометров. Макромолекулы разветвленного полимера представляют собой цепи с боковыми ответвлениями. Сетчатые полимеры построены из макромолекулярных цепей, соединенных друг с другом поперечными химическими связями.

В отличие от низкомолекулярных веществ, имеющих определенную молекулярную массу, полимеры могут характеризоваться только средней молекулярной массой, так как содержат макромолекулы различных размеров, хотя и одного строения.

§ 2. ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

К наиболее важным природным высокомолекулярным соединениям относятся белки, являющиеся главной составной частью всех веществ животного происхождения. Они содержатся также в растениях, особенно в зернах пшеницы, семенах бобовых. Молекулы белков построены из остатков различных аминокислот, соединенных пептидными связями, но в каком порядке эти аминокислоты связаны друг с другом, для многих белков неизвестно. Линейно построенные макромолекулы белков могут быть связаны друг с другом, например, дисульфидными мостиками или водородными связями. Молекулярная масса различных белков колеблется в широких пре-

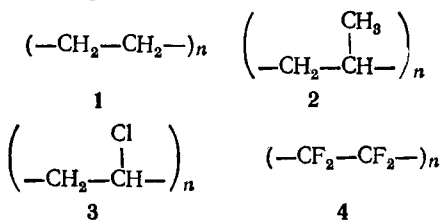
делах и достигает нескольких миллионов. Белки используются главным образом для пищевых целей. Ряд содержащих белки веществ — кожа, шерсть, натуральный шелк — находят и техническое применение.

Природными высокомолекулярными веществами являются целлюлоза и крахмал (высшие полисахариды).

Целлюлоза — главная составная часть тканей растений. Наибольшее содержание чистой целлюлозы (96—98%) в хлопке. Молекулы целлюлозы имеют линейное строение и составлены из остатков глюкозы. Молекулярная масса ее колеблется в широких пределах — от 500 тыс. до нескольких миллионов. Отдельные макромолекулы целлюлозы связаны между собой большим числом водородных связей, поэтому она не плавится и не растворяется.

Крахмал является главной составной частью всех злаков и картофеля. Он состоит из двух полисахаридов, амилозы и амилопектина. Амилоза — линейный полимер, построенный из остатков глюкозы; молекулярная масса амилозы измеряется сотнями тысяч. Амилопектин — разветвленный полимер, также построенный из остатков глюкозы; его молекулярная масса может достигать нескольких миллионов.

К наиболее распространенным и важным для пищевой промышленности синтетическим полимерам относятся полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и политетрафторэтилен.



Полиэтилен (1) получают полимеризацией этилена. Молекулы этого полимера линейны, иногда имеют небольшие ответвления. Молекулярная масса полиэтилена находится в пределах от 25 000 до 100 000. При комнатной температуре он не растворяется ни в одном из известных растворителей. При

110—120 °С становится пластичным и легко деформируется. Благодаря водостойкости, плохой газо- и паропроницаемости полиэтилен используют в виде пленки для упаковки пищевых продуктов. Из него изготавливают трубы, пробки и емкости для хранения жидкостей.

Полипропилен (2) имеет молекулярную массу 60 000—200 000. Стоек к действию кислот, щелочей и масел даже при высокой температуре. При обычной температуре ни в чем не растворяется. Плавится при температуре 164—170 °С. Полипропилен применяют для производства упаковочной пленки, посуды, труб. Волокна из полипропилена отличаются высокой прочностью.

Поливинилхлорид (3) состоит из линейных или малоразветвленных молекул. Его молекулярная масса 18 000—30 000. На основе поливинилхлорида промышленность выпускает винипласт — твердый упругий материал. Он хорошо сваривается и склеивается. Его применяют для изготовления листов, пленок, труб и деталей аппаратуры, которые могут эксплуатироваться при температуре не выше 50—60 °С.

Политетрафторэтилен, тефлон (4) плавится при 320—327 °С. Ни в чем не растворим и обладает чрезвычайно высокой химической стойкостью к действию сильных кислот, щелочей и органических растворителей даже при повышенных температурах. Используется для производства химически стойких труб, кранов, вентилях, подшипников.

§ 3. КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Макромолекулы природных и некоторых синтетических высокомолекулярных соединений чаще всего имеют форму неразветвленной цепи или цепи с небольшими ответвлениями. Такая линейная форма макромолекул обуславливает типичные для полимеров свойства — эластичность, способность образовывать нити и пленки высокой прочности, давать при растворении вязкие растворы. Эти свойства определяются гибкостью линейных молекул, способностью к колебательно-вращательному движению отдельных звеньев макромолекул вокруг соединяющих их оди-

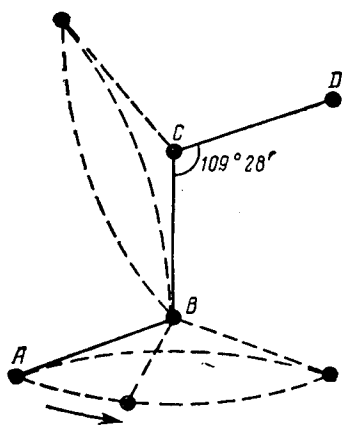


Рис. 100. Схема строения элемента линейной макромолекулы углеводорода

Пунктиром показаны возможные траектории движения атомов А и В

нарных связей. Благодаря вращению отдельных звеньев макромолекула изгибается и может принимать различные конформации. Конформациями называются пространственные формы молекул, переходящие друг в друга без разрыва химической связи за счет поворота звеньев.

На рис. 100 показано схематическое строение элемента линейной макромолекулы углеводорода, имеющей вытянутую форму. Угол между тремя соседними атомами углерода везде имеет постоянное значение, равное $109^{\circ}28'$. Атом углерода А может вращаться вокруг связи ВС без изменения валентного угла. Также может вращаться атом В вокруг связи CD и т. д. Так как таких связей в молекуле много, то много и возможных ее конформаций. Однако внутреннее вращение в молекулах не может происходить свободно. В каждой макромолекуле кроме атомов углерода, образующих основную цепь, есть атомы водорода, расположенные сбоку от нее, а также атомы или группы атомов других элементов, замещающие водород. Они могут взаимодействовать друг с другом, находясь или в одной макромолекуле, или в разных молекулах. При повороте одного звена в какой-либо макромолекуле изменяется расстояние между этими боковыми атомами или группами атомов, что, в свою очередь, вызовет изменение энергии молекулы. Следовательно, для поворота одной части молекулы относительно другой необходимо совершить работу, значение которой зависит от строения молекулы. Наиболее гибкие цепи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, так как взаимодействие атомов водорода в них невелико. Если вместо атомов водорода в молекулу входят полярные атомы и группы, например $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$,

— COOH , то взаимодействие между ними будет более сильным как в пределах одной макромолекулы, так и между соседними молекулами. Это приводит к уменьшению гибкости макромолекул и увеличению жесткости полимеров.

При низких температурах для макромолекул характерна вытянутая форма. С повышением температуры возрастает тепловое движение отдельных звеньев и макромолекулы свертываются. Вероятность существования выпрямленных и скрученных конформаций неодинакова. Это следует хотя бы из того, что предельно вытянутое состояние линейной макромолекулы может быть только одно, а скрученным макромолекулам может соответствовать очень большое число конформаций, т. е. они более вероятны.

§ 4*. ФАЗОВЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Как известно, вещества могут находиться в трех фазовых состояниях — газообразном, жидком (аморфном) и кристаллическом. Все эти состояния определяются различной степенью упорядоченности в расположении частиц, из которых состоит данное вещество. Кристаллическое фазовое состояние характеризуется определенным порядком в расположении молекул, атомов или ионов («дальний порядок»). Газообразное состояние, наоборот, отличается полным беспорядком в расположении частиц. По этому признаку жидкое (аморфное) состояние занимает промежуточное положение между кристаллическим состоянием и газообразным. В жидкостях наблюдается некоторая упорядоченность в расположении частиц даже при сравнительно высоких температурах («ближний порядок»).

Для полимеров невозможно газообразное состояние. Молекулы их слишком велики и не могут переходить в газовую фазу. Образование кристаллических структур возможно только для очень немногих полимеров относительно простого строения. Наиболее типично для полимеров аморфное фазовое состояние, причем в этом состоянии могут находиться как жидкие полимеры, так и твердые.

В аморфном состоянии у полимеров наблюдается некоторая структурная упорядоченность. Она проявляется в том, что макромолекулы располагаются не хаотически, а ориентируются параллельно друг другу, образуя пачки значительной длины, включающие от десятков до нескольких тысяч молекул. Такие агрегаты, образованные в результате действия межмолекулярных сил, получили название надмолекулярных структур. В свою очередь пачки могут также располагаться упорядоченно, образуя более сложные пространственные структуры.

Кроме фазовых состояний у полимеров различают физические состояния. В зависимости от температуры аморфные полимеры могут существовать в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. В этих физиче-

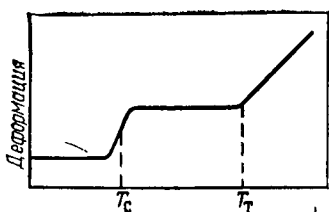


Рис. 101. Термомеханическая кривая

ских состояниях полимеры обладают различными свойствами, в частности механическими. Поэтому температуру перехода из одного физического состояния в другое обычно определяют по способности полимерного материала к какой-нибудь деформации под действием постоянного напряжения при постепенном повышении температуры. Этот метод исследования полимеров получил название *термомеханического метода*, а графическая зависимость деформации от температуры — *термомеханической кривой* (рис. 101). Первый участок термомеханической кривой соответствует стеклообразному состоянию полимеров. Деформация в этой температурной области очень мала и практически не зависит от температуры. Такое состояние возможно при значительном преобладании сил межмолекулярного взаимодействия над энергией теплового движения молекул. Вращение звеньев и перемещение макромолекул относительно друг друга невозможно.

Резкое изменение механических свойств наблюдается при температурах выше температуры стеклования T_c . Участок кривой от температуры стеклования T_c до температуры текучести T_t соответствует высокоэластическому состоянию. Это состояние является характерным признаком полимерных веществ. Полимеры в высокоэластическом состоянии способны к обратимой деформации, т. е. обладают *эластичностью*. Действие механического напряжения на полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, вызывает изменение конформации скрученных молекул. При снятии напряжения молекулы стремятся возвратиться в первоначальное состояние. Такое свойство макромолекул и придает полимерам эластичность. Типичным представителем высокоэластичных полимеров являются каучуки. При растягивании или сжатии каучука он легко деформируется, но при снятии напряжения возвращается в первоначальное состояние.

При температуре выше температуры текучести T_t воздействие механических сил приводит к необратимой деформации полимера. Это связано с увеличением подвижности отдельных звеньев макромолекул и уменьшением межмолекулярных сил, в результате чего становится возможным перемещение макромолекул относительно друг друга. Такое состояние полимера является вязкотекучим.

Свойство твердых тел необратимо изменять свои размеры и форму под действием механических нагрузок называется *пластичностью*. У полимеров пластичность появляется при более высоких температурах, чем температура текучести; это свойство связано с взаимным перемещением гибких макромолекулярных цепей или пачек. Все факторы, уменьшающие межмолекулярное взаимодействие, увеличивают пластичность.

Благодаря высокой пластичности возможна переработка полимерных материалов — вытягивание из них нитей, пленок, труб,

формование различных деталей. Обычно пластичность полимера увеличивают, добавляя к нему специальные низкомолекулярные вещества — пластификаторы. Действие пластификаторов основано на способности их диффундировать в полимеры. Молекулы пластификатора раздвигают макромолекулы или пачки макромолекул, окружают их мономолекулярным слоем и экранируют химические группы, осуществляющие межмолекулярную связь в полимере. В большинстве случаев с увеличением пластичности повышается эластичность полимерного материала, снижается температура его стеклования.

Увеличение числа межмолекулярных связей, т. е. усиление межмолекулярного взаимодействия, придает полимерным материалам большую механическую прочность. В производстве резины процесс перевода пластичного сырого каучука в эластичный материал, обладающий лучшими физико-механическими свойствами, называют вулканизацией. Сущность его заключается в соединении макромолекул каучука полисульфидными связями в пространственную сетку. При введении в каучук 0,5—5,0% серы получается мягкая эластичная резина. С увеличением содержания серы возрастает число межмолекулярных связей и увеличивается жесткость резины. При введении в каучук до 50% серы образуется жесткий неэластичный материал — эбонит.

В настоящее время в различных хозяйственных отраслях широко применяются клеи на основе эпоксидных смол. Эпоксидные смолы представляют собой линейные полимеры, при обычных условиях находящиеся в вязкотекучем состоянии. Непосредственно перед склеиванием в эпоксидную смолу вносят какой-либо отвердитель, который «сшивает» линейные молекулы полимера в прочную пространственную сетку.

Таким образом, механические свойства полимерных материалов (эластичность, пластичность, прочность) определяются в значительной степени характером межмолекулярных связей. Разрушая эти связи или создавая их, можно изменять свойства полимерных материалов в нужном направлении.

Основной составной частью пшеничного теста, определяющей его структурно-механические свойства, является нерастворимый белок, который с водой дает упругую, пластичную, способную растягиваться массу — клейковину. Для улучшения физических свойств теста в него иногда вводят при замесе в небольшом количестве неиногенные пищевые ПАВ. Адсорбируясь на пачках белковых макромолекул, молекулы ПАВ ослабляют межмолекулярные связи в клейковине и увеличивают пластичность теста. В данном случае добавляемое к тесту ПАВ служит пластификатором.

В состав белков клейковины входят остатки цистеина — аминокислоты, содержащей меркаптогруппу —SH. При окислении этих групп во время замеса теста кислородом воздуха или специально добавляемыми к тесту улучшителями окислительного действия (бромат калия, иодат калия, аскорбиновая кислота) образуются межмолекулярные дисульфидные связи —S—S— между отдельными молекулами белка и их агрегатами (пачками). Это упрочняет клейковину теста, делает ее более плотной и жесткой.

§ 5. НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕРОВ

При контакте полимера с растворителем всегда происходит его набухание. *Набухание* — это самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом, сопровождающийся увеличением массы и объема полимера. Набухание часто является начальным этапом растворения высокомолекулярных веществ. Различают ограниченное и неограниченное набухание.

При ограниченном набухании объем и масса полимера достигают определенных значений и дальнейший контакт полимера с растворителем не приводит к каким-либо изменениям. В результате ограниченного набухания полимер превращается в *студень*. При неограниченном набухании отсутствует предел набухания, с течением времени полимер поглощает все большее количество жидкости и в результате набухание переходит в растворение. Примером ограниченного набухания является набухание резины в бензине; набухание каучука в этом же растворителе неограниченно. На характер набухания влияет температура. Так, желатина и агар в холодной воде набухают до определенного предела, т. е. ограничено, при нагревании же они набухают неограниченно и растворяются.

Причиной набухания является диффузия низкомолекулярного растворителя в высокомолекулярное вещество. Между макромолекулами полимера обычно имеются небольшие пространства, размер которых соизмерим с размером молекул растворителя. Благодаря этому молекулы низкомолекулярной жидкости достаточно быстро проникают в пространства между макромолекулами, раздвигая молекулярные цепи. Если макромолекулы полимера гибкие, то благодаря их тепловому движению диффузия растворителя облегчается. Полимеры с жесткими молекулярными цепями набухают значительно хуже.

Таким образом, набухание можно представить как процесс одностороннего смешивания, при котором молекулы низкомолекулярного вещества благодаря большой подвижности проникают в пространство между молекулами высокомолекулярного вещества.

Для многих систем набухание включает не только диффузию жидкости в полимер, но и сольватацию макромолекул. Обычно при взаимодействии высокомолекулярного вещества с растворителем сольватируется не вся макромолекула, а отдельные ее группы.

У полимеров, макромолекулы которых состоят из полярных и неполярных групп, сольватируются полярные группы, если растворитель полярен. Если же растворитель неполярен, то сольватируются неполярные группы. В зависимости от того, каких групп в полимере больше, он будет набухать в полярном или неполярном растворителе. Обычно набухание — избирательное явление, т. е. полимер набухает в жидкостях, близких к нему по химическому строению. Так, углеводородные полимеры типа каучуков набухают в неполярных жидкостях — бензине, бензоле. Полимеры, в состав молекул которых входят полярные группы, например белки, крахмал, набухают в полярных растворителях (воде, спиртах).

Процесс набухания можно разбить на две основные стадии. На первой стадии набухания низкомолекулярный растворитель, диффундируя в высокомолекулярное вещество, сольватирует его макромолекулы. Образование сольватной оболочки молекулы полимера сопровождается выделением тепла, поэтому первая стадия набухания характеризуется положительным тепловым эффектом.

Теплота набухания зависит от природы полимера и растворителя. Она максимальная при набухании в воде полимеров, содержащих большое число полярных групп. При набухании неполярного полимера в неполярной жидкости тепловой эффект очень мал.

Молекулы растворителя в сольватной оболочке плотно упакованы благодаря ориентации их около сольватируемых групп макромолекулы, и, следовательно, растворитель в сольватной оболочке имеет более высокую плотность. В результате сжатия растворителя в сольватных оболочках на первой стадии набухания наряду с увеличением объема полимера наблюдается уменьшение суммарного объема всей системы. Сумма объемов полимера до набухания и поглощаемой полимером жидкости больше, чем объем набухшего полимера. Такое явление уменьшения объема системы при набухании вещества в раствори-

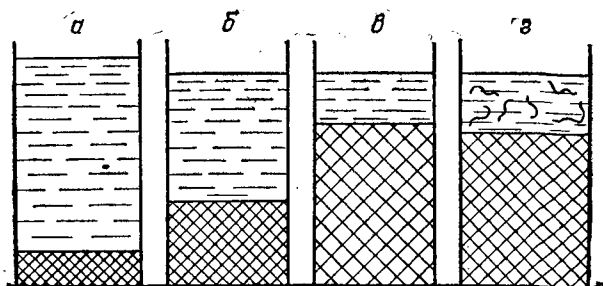


Рис. 102. Стадии ограниченного набухания:

а — система полимер — растворитель до набухания; *б* — первая стадия набухания; *в* — вторая стадия набухания; *г* — вторая стадия набухания с частичным растворением полимера

теле называется *внутренним сжатием* или *контракцией*.

На второй стадии набухания, протекающей без теплового эффекта, а иногда с отрицательным тепловым эффектом, наблюдается обычно основное увеличение объема полимера. На этой стадии набухания низкомолекулярный растворитель диффундирует в полимер и происходит смешивание больших и гибких макромолекул с молекулами растворителя. Из-за односторонней диффузии, характеризующей эту стадию, ее иногда называют осмотической.

На второй стадии набухания может происходить переход некоторого числа макромолекул в низкомолекулярный растворитель. Ограниченное набухание заканчивается на второй стадии, неограниченное набухание приводит к растворению полимера.

Стадии набухания иллюстрирует рис. 102. На первой стадии набухания (рис. 102, *б*) при увеличении объема полимера объем всей системы несколько уменьшается (контракция). На второй стадии объем набухшего полимера по сравнению с первоначальным объемом увеличивается (рис. 102, *в*), но при этом возможно и частичное растворение полимера (рис. 102, *г*).

Набухание полимера характеризуется *степенью набухания*:

$$\alpha = (m - m_0) / m_0, \quad (\text{XIII}, 1)$$

где m_0 и m — масса полимера до и после набухания,

Степень набухания зависит от прочности межмолекулярных связей в полимере и энергии сольватации. Если для линейного полимера работа, которую надо затратить на разрыв слабых ван-дер-ваальсовых сил, меньше, чем энергия сольватации, то набухание будет неограниченным. Если в полимере есть поперечные связи, то энергии сольватации может быть недостаточно для их разрыва. Тогда набухание будет ограниченным и тем меньшим, чем прочнее межмолекулярные связи. Так, натуральный каучук (линейный полимер) неограниченно набухает (растворяется) в бензине, резина (вулканизированный каучук) набухает ограниченно, эбонит (каучук + 50% серы) совершенно не набухает.

На степень ограниченного набухания влияет также температура. Если набухание ограничивается только первой, сольватационной стадией, являющейся экзотермическим процессом, то степень набухания с повышением температуры уменьшается. Вторая стадия набухания может быть эндотермическим процессом, тогда степень набухания должна увеличиваться с повышением температуры.

При набухании высокомолекулярного вещества в каком-либо ограниченном пространстве, препятствующем увеличению объема, возникает давление набухания, которое может достигать на начальной стадии нескольких мегапаскалей. Это давление может стать причиной разрыва емкостей, заполненных набухающими материалами. При хранении и перевозке многих пищевых продуктов, таких как зерно, крупа, мука, необходимо учитывать возможность их набухания. Известен случай, когда стальной корпус судна был разорван набухшим в его трюме зерном.

Набухание в технологии пищевых производств. Набухание имеет очень большое значение для многих технологических процессов в пищевой промышленности.

В хлебопекарном производстве и производстве мучных кондитерских изделий основным сырьем является мука. Главные составные части муки — белок и крахмал — по строению относятся к типичным высокомолекулярным веществам. При смешивании муки с водой частицы ее набухают и слипаются в отно-

сительно однородную массу, образуя тесто. При этом набухание белка и крахмала протекает различно. Процесс набухания нерастворимого в воде белка муки, образующего клейковину, осуществляется в две стадии. На первой стадии идет гидратация макромолекул белка, на второй стадии происходит осмотическое связывание воды. Белки муки при набухании поглощают воду, по массе превышающую более чем в два раза массу муки. Причем основная часть воды, ~75%, связывается осмотически. В отличие от белков зерна крахмала связывают воду только в результате гидратации, и их объем увеличивается незначительно.

Способность белков муки к набуханию определяет физические свойства теста. Если белок набухает ограниченно, связывая достаточно большое количество воды, то образующееся тесто будет эластичным и плотным по консистенции. При неограниченном набухании белков, т. е. когда часть их переходит в растворенное состояние, тесто получается жидким по консистенции, липким и мажущимся, т. е. физические свойства теста ухудшаются.

В производстве спирта одной из важнейших технологических операций является разваривание сырья — картофеля или зерен злаков. От правильного проведения этого процесса зависит выход спирта. Основная цель разваривания заключается в разрушении клеточной структуры сырья, освобождении крахмала и его растворении. Для лучшего разваривания сырье предварительно прогревают водяным паром (запаривают), при этом оно интенсивно набухает в воде. До температуры 50°C крахмал набухает незначительно, гораздо меньше, чем белки, но при температуре выше 60°C степень набухания крахмала резко увеличивается. При 90°C давление набухания возрастает, оболочки зерен крахмала разрываются и освобождается частично клейстеризованный крахмал.

Набухание — обязательный процесс, протекающий при замачивании зерна в производстве солода, являющегося основным сырьем пивоваренных и квасоваренных заводов.

В мукомольной промышленности зерно, главным образом пшеничное, подвергают гидротермической

обработке, т. е. при повышенной температуре (до 50°C) зерно увлажняют. В основе этого процесса лежит набухание. Для зерна характерно ограниченное набухание, при котором оно увеличивается в объеме. Вследствие того что зерно набухает неравномерно, в нем появляются зоны повышенного давления набухания, т. е. зоны внутреннего напряжения. В результате между отдельными частями зерна ослабляются силы взаимодействия и облегчается его разрушение при размоле.

В производстве кукурузного крахмала осуществляется замачивание кукурузного зерна с целью размягчения зерна и создания оптимальных условий для его измельчения и последующего выделения крахмала. На последней стадии замачивания зерно поглощает до 45% воды и увеличивается в объеме.

В производстве жележных кондитерских изделий (мармелада) используются природные студнеобразователи — агар и агароид, которые представляют собой сложные высокомолекулярные вещества типа полисахаридов с линейными макромолекулами. Эти вещества в холодной воде не растворяются, но ограничено в ней набухают. Поэтому на первой технологической операции производства жележного мармелада с применением агара или агароида их замачивают в холодной воде в течение 1—2 ч. Только после этого набухший агар или агароид растворяют в горячей воде.

§ 6. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Как указано в предыдущем параграфе, при неограниченном набухании высокомолекулярные вещества могут растворяться. Образующиеся растворы по ряду свойств похожи на обычные коллоидные растворы (золи) и на молекулярные растворы. Сходство растворов высокомолекулярных соединений с золями обусловлено, главным образом, одинаковыми размерами молекул высокомолекулярных соединений и коллоидных частиц. Для растворов полимеров, так же как и для золь, характерна малая скорость диффузии частиц, неспособность их проникать через полупроницаемые перегородки.

Сходство растворов полимеров с истинными молекулярными растворами проявляется в образовании

их в результате самопроизвольного растворения, в термодинамической устойчивости и в возможности получения растворов сравнительно высокой концентрации. Следует, однако, иметь в виду, что самопроизвольное растворение (диспергирование) и термодинамическая устойчивость — свойства, присущие не только истинным молекулярным растворам. Лиофильные коллоидные системы термодинамически устойчивы и могут образовываться в результате самопроизвольного диспергирования. Все это дает основание считать, что растворы полимеров сочетают в себе свойства истинных молекулярных растворов и типичных коллоидных систем, причем свойства растворов полимеров также зависят от концентрации, температуры, природы растворителя и полимера.

Сильно разбавленный раствор полимера небольшой молекулярной массы в очень хорошем растворителе представляет собой гомогенный молекулярный раствор. С увеличением концентрации или с ухудшением растворяющей способности растворителя макромолекулы полимера или сворачиваются в относительно плотный клубок — глобулу, или образуют агрегаты из нескольких макромолекул. Оба эти процесса приводят к возникновению новой фазы, т. е. к образованию мицелл. Раствор полимера, содержащий мицеллы, приобретает свойства обычного золя. Агрегативная устойчивость такого золя обусловлена тем, что при образовании мицеллы полярные или неполярные группы полимера определенным образом ориентируются на границе макромолекула — среда, благодаря чему вокруг мицелл возникает сольватная оболочка. Этот процесс аналогичен процессу ориентации при образовании мицелл из молекул ПАВ.

Так же как и в коллоидных растворах ПАВ, в реальных растворах высокомолекулярных соединений в равновесии находятся макромолекулы и их ассоциаты — мицеллы. Крайними случаями этого равновесия являются идеальный молекулярный раствор и лиофобный золь. Между ними возможны различные переходные системы, обладающие одновременно свойствами коллоидных систем и молекулярных растворов. Для таких систем предложен термин — *молекулярные коллоиды*. При обычных условиях растворы высокомолекулярных соединений по своим

свойствам ближе к коллоидным системам и являются термодинамически устойчивыми лиофильными коллоидными системами.

§ 7. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Наличие в растворах высокомолекулярных соединений вытянутых гибких макромолекул влияет на такие свойства растворов, как осмотическое давление и вязкость.

Осмотическое давление растворов низкомолекулярных веществ подчиняется закону Вант-Гоффа, который может быть записан в такой форме:

$$\pi = cRT/M, \quad (\text{XIII.2})$$

где c — массовая концентрация раствора; M — масса одного моля растворенного вещества.

Уравнение для осмотического давления растворов высокомолекулярных соединений содержит дополнительный член, учитывающий взаимодействие гибких макромолекул в растворе друг с другом и с растворителем

$$\pi = cRT/M + bc^2, \quad (\text{XIII.3})$$

где b — постоянная, зависящая от природы растворителя и растворенного вещества.

Разделив правую и левую часть уравнения (XIII. 3) на c , получим

$$\pi/c = RT/M + bc. \quad (\text{XIII.4})$$

Графическая зависимость величины π/c от c имеет вид прямой, не проходящей через начало координат (рис. 103). Отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен RT/M . На изучении зависимости осмотического давления от концентрации раствора основан один из самых распространенных методов определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений. По этому методу измеряют осмотическое давление раствора полимера при нескольких массовых концентрациях, строят графическую зависимость π/c от c , по графику находят RT/M и рассчитывают M . Естественно, что определяемая молекулярная масса полимера будет средней величиной.

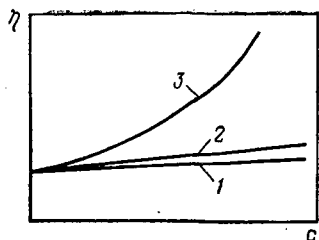
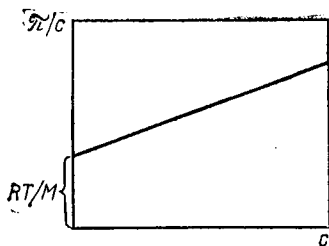


Рис. 103. Зависимость π/c от концентрации c раствора полимера

Рис. 104. Концентрационная зависимость вязкости для раствора низкомолекулярного вещества (1), золя (2), раствора полимера (3)

По вязкости растворы высокомолекулярных веществ резко отличаются от растворов низкомолекулярных веществ и от золей. При одной и той же концентрации вязкость растворов полимеров значительно больше вязкости растворов низкомолекулярных веществ, и с увеличением концентрации она быстро возрастает (рис. 104). Такая высокая вязкость растворов высокомолекулярных соединений, даже при низкой концентрации, объясняется наличием в системе длинных гибких макромолекул. Вязкость жидкости можно определить как сопротивление жидкости передвижению одного ее слоя относительно другого. Громадные, вытянутые и гибкие макромолекулы увеличивают силу трения между слоями, т. е. увеличивают вязкость.

Для характеристики вязкости очень разбавленных растворов полимеров, в которых макромолекулы не взаимодействуют друг с другом, Штаудингером* предложено следующее уравнение:

$$(\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{уд} = KMc, \quad (\text{XIII.5})$$

где η и η_0 — вязкость раствора и растворителя соответственно; $\eta_{уд}$ — удельная вязкость раствора; K — константа, имеющая определенное значение для каждого полимергомологического ряда. (Полимергомологи — это полимеры, макромолекулы которых построены из одинаковых звеньев и отличаются друг от друга только молекулярной массой.) Константу K определяют, измеряя молекулярную массу наиболее низкомолекулярных членов данного полимергомологического ряда каким-либо другим независимым

* Штаудингер Герман (1881—1965), немецкий химик, лауреат Нобелевской премии (1953).

методом, например криоскопическим. M — молекулярная масса полимера; c — концентрация раствора, выраженная в «основных молях» на литр. «Основной моль» — число граммов полимера, равное молекулярной массе мономера, из которого построена макромолекула.

Согласно уравнению Штаудингера вязкость раствора прямо пропорциональна молекулярной массе растворенного полимера и концентрации раствора. На зависимости (XIII.5) основан один из методов определения молекулярной массы полимеров. Однако этот метод применим только к веществам с молекулярной массой не более 80 000, макромолекулы которых можно считать жесткими. Макромолекулы с большей молекулярной массой уже способны изгибаться, для них результаты вычислений по уравнению Штаудингера будут содержать большую погрешность.

Вязкость раствора полимера зависит от природы растворителя. Это объясняется тем, что растворитель влияет на форму макромолекул в растворе. В хороших растворителях молекула полимера сольватирована, что придает ей жесткость, и, следовательно, она имеет вытянутую форму. В плохих растворителях сольватация макромолекулы мала и ее отдельные части взаимодействуют друг с другом, в результате макромолекула сворачивается в более или менее плотный клубок (рис. 105). Чем лучше полимер растворяется в данном растворителе, тем более вытянуты макромолекулы и тем больше вязкость раствора.

С увеличением концентрации вязкость растворов полимеров возрастает непропорционально, и течение концентрированных растворов уже не подчиняется законам Ньютона и Пуазейля. Это проявляется в том, что вязкость этих растворов не является постоянной, а уменьшается с увеличением скорости течения растворов.

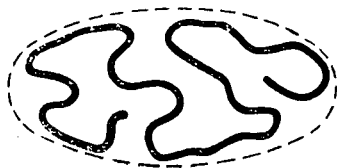


Рис. 105. Схематическое изображение молекулярного клубка в растворе

При увеличении скорости течения разбавленных растворов полимеров гибкие макромолекулы распрямляются и ориентируются по направлению течения. В результате снижается гидродинамическое сопротивление движущейся жидкости и уменьшается вязкость раствора.

В растворах достаточно высокой концентрации появляются ассоциаты макромолекул, также имеющие вытянутую форму. Эти ассоциаты и макромолекулы, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать пространственные структуры, затрудняющие течение. При увеличении скорости течения эти структуры разрушаются и вязкость растворов полимеров снижается. Разрушение сравнительно непрочных полимерных структур можно вызвать и чисто механическим путем — встряхиванием, перемешиванием.

Увеличение концентрации полимера в растворе может привести к образованию настолько прочной структуры, что раствор потеряет текучесть, т. е. превратится в студень.

Повышение температуры увеличивает интенсивность молекулярного движения, препятствует образованию ассоциатов и структур и, следовательно, снижает вязкость растворов полимеров.

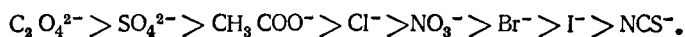
§ 8. ВЫСАЛИВАНИЕ И КОАЦЕРВАЦИЯ

Как было указано выше, растворы полимеров образуются самопроизвольно при контакте растворяемого вещества с растворителем. Благодаря большим размерам молекул высокомолекулярных соединений процесс распределения макромолекул в объеме растворителя протекает сравнительно медленно и медленно достигается состояние термодинамического равновесия. В равновесном состоянии растворы высокомолекулярных веществ агрегативно устойчивы, как и истинные растворы низкомолекулярных веществ.

Для выделения высокомолекулярного вещества из раствора необходимо уменьшить его растворимость. Обычно для выделения высокомолекулярного вещества из водного раствора к нему добавляют какой-либо электролит. Протекающий процесс только внешне напоминает коагуляцию коллоидного раствора электролитами. Если коагуляция золей происхо-

дит при очень невысокой концентрации электролита, то для выделения из раствора высокомолекулярного вещества требуются очень большие концентрации электролита. Обычно процесс выделения вещества из раствора при добавлении больших количеств электролита называют *высаливанием*.

При высаливании высокомолекулярных веществ из водных растворов основное значение имеет не заряд ионов электролита, как при коагуляции, а способность их к гидратации. Наибольшим высаливающим действием обладают анионы, которые по активности можно расположить в следующий ряд:



Чем больше способность иона к гидратации, тем сильнее он будет связывать растворитель и уменьшать его растворяющую способность.

Высаливание из водных растворов можно проводить не только электролитами, но и органическими веществами (этанолом, ацетоном), способными взаимодействовать с водой (гидратироваться) и понижать растворимость высокомолекулярного вещества. Например, для фракционирования белков, т. е. разделения их на фракции с относительно одинаковой молекулярной массой, в исследуемый водный раствор добавляют спирт для уменьшения растворимости белков. Растворимость белков, как и других полимеров, зависит от молекулярной массы: чем она больше, тем растворимость хуже. Поэтому при введении в водный раствор белка небольшого количества спирта из раствора выделяется фракция с наибольшей молекулярной массой. Последовательно добавляя к раствору белка все новые порции спирта, можно разделить белок на любое число фракций. Каждая последующая фракция белка будет иметь меньшую среднюю молекулярную массу.

В растворах высокомолекулярных веществ при понижении температуры или при высаливании иногда наблюдается образование капелек второй жидкой фазы. Эта фаза представляет собой более концентрированный раствор высокомолекулярного вещества, приближающегося по свойствам к студню. Капельки фазы, обогащенной высокомолекулярным веществом,

затем соединяются в более крупные агрегаты и процесс заканчивается расслоением системы на два жидких слоя. Явление разделения раствора высокомолекулярного вещества на две жидкие фазы получило название *коацервации*. Одна из фаз представляет собой концентрированный вязкий раствор полимера, другой слой — разбавленный раствор того же полимера.

§ 9. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Многие природные и синтетические полимеры содержат ионогенные группы, способные диссоциировать, т. е. являются высокомолекулярными электролитами, или полиэлектролитами. При диссоциации таких электролитов образуются подвижные небольшие ионы и многозарядный полимерный макроион. По характеру диссоциации ионогенных групп полиэлектролиты можно разбить на следующие три вида.

1. Полиэлектролиты, содержащие кислотные группы, например —COOH, —OSO₃H. К таким полиэлектролитам относятся агар, окисленный крахмал, пектин. В состав макромолекул агара входят группы —OSO₃H, в молекулах окисленного крахмала и пектина есть группы —COOH. В некоторых полимерах ион водорода в этих группах заменен катионом металла.

2. Полиэлектролиты, содержащие только основные группы, например аминогруппу —NH₂ (—NH₃OH). Такие полиэлектролиты в природе не встречаются, они могут быть получены синтетическим путем. К ним относятся многие анионообменные смолы — аниониты, имеющие большое практическое значение.

3. Полиэлектролиты, в макромолекулах которых чередуются кислотные и основные группы. Такие полиэлектролиты можно назвать полимерными амфотерными электролитами, или полиамфолитами. К полиамфолитам относится самый сложный и самый важный для живых организмов класс полимеров — белки.

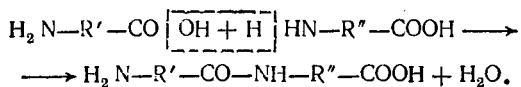
§ 10. БЕЛКИ И СВОЙСТВА ИХ РАСТВОРОВ

Среди высокомолекулярных соединений белки занимают особое место, так как они осуществляют все основные физиологические процессы в живых орга-

низмах. Продукты переработки белков широко используются в промышленности. Молекулярная масса белков колеблется в очень широких пределах. Есть простейшие белки с относительной молекулярной массой меньше 10 000, которые нельзя отнести к высокомолекулярным соединениям, и есть белки с молекулярной массой в несколько миллионов.

Макромолекулы белков построены в основном из остатков α -аминокислот. Строение аминокислот схематически можно изобразить так: $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$, где R — углеводородный радикал. Аминокислоты различаются строением углеводородного радикала и числом групп $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$. Некоторые аминокислоты содержат по одной группе $-\text{COOH}$ и $-\text{NH}_2$, другие имеют две группы $-\text{COOH}$ и одну $-\text{NH}_2$, у третьих есть две группы $-\text{NH}_2$ и одна группа $-\text{COOH}$.

Аминокислоты в белках связаны последовательно пептидной связью $-\text{CO}-\text{NH}-$, которая образуется в результате взаимодействия группы $-\text{NH}_2$ одной молекулы аминокислоты и группы $-\text{COOH}$ другой молекулы аминокислоты:



Молекулярная цепь, построенная из остатков аминокислот, соединенных пептидными связями, называется полипептидом. В макромолекулу белка входит одна или несколько полипептидных цепей, по всей длине которых распределены оставшиеся свободные группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$. Полипептидные цепи или закручиваются в спираль, витки которой закреплены внутримолекулярными водородными связями, или располагаются параллельно, в виде лент (рис. 106).

По форме макромолекул белки разделяются на фибриллярные и глобулярные. Фибриллярные белки состоят из макромолекул, имеющих вид тонких вытянутых нитей. В эту группу входят белки мышечных тканей и кожных покровов, белки волос, шерсти, шелка. При комнатной температуре эти белки нерастворимы в воде, но могут набухать в ней. При повышенной температуре некоторые из них (желатин) растворяются с образованием очень вязких раство-

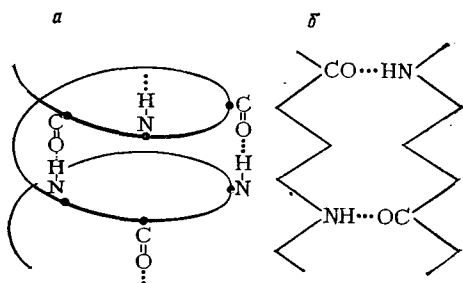
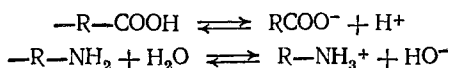


Рис. 106. Структура полипептидных цепей белка:

a — спираль; *б* — лента; ... — водородная связь

ров. Глобулярные белки состоят из макромолекул эллипсоидальной, реже — шаровидной формы. Они хорошо растворимы в воде, причем вязкость их растворов невелика. К ним относятся белки крови, молока.

Наличие в макромолекулах белков двух свободных ионогенных групп: основной $-\text{NH}_2$ и кислотной $-\text{COOH}$ сообщает белкам амфотерные свойства. В водных растворах макромолекула белка может диссоциировать как кислота и как основание:



В кислой среде, содержащей избыток водородных ионов, ионизация карбоксильных групп будет подавлена и макромолекула белка приобретет положительный заряд в результате ионизации группы $-\text{R}-\text{NH}_2$. В щелочной среде белок ведет себя как кислота, и макромолекула белка будет приобретать отрицательный заряд.

Очевидно, должна существовать такая концентрация ионов водорода, при которой число ионизированных основных групп равно числу ионизированных кислотных групп, т. е. суммарный заряд макромолекулы равен нулю. Такое состояние белка, при котором число ионизированных основных и кислотных групп в молекуле одинаково, называется *изоэлектрическим состоянием*, а значение pH , которое соответствует изоэлектрическому состоянию, называется *изоэлектрической точкой* белка.

Большинство природных белков содержит значительные количества остатков дикарбоновых аминокислот, т. е. кислот с двумя карбоксильными группами. Поэтому эти белки являются более сильными кислотами, чем основаниями. Изоэлектрическая точка таких белков находится в области рН ниже 7, и для ее достижения в раствор белка нужно ввести некоторое количество кислоты, чтобы подавить ионизацию карбоксильных групп.

От реакции среды и характера диссоциации белковой макромолекулы зависит ее форма в растворе. При диссоциации только по кислотному или только по основному типу в макромолекулярной изогнутой гибкой цепи появятся одноименные заряды, распределенные по всей ее длине. Под действием сил электростатического отталкивания положительных или отрицательных зарядов макромолекула растягивается. В изоэлектрическом состоянии в макромолекуле чередуются разноименно заряженные группы, которые притягиваются друг к другу и тем самым сжимают или даже скручивают макромолекулу (рис. 107).

Реакция среды, от которой зависит форма макромолекулы белка, определяет свойства белковых растворов. В изоэлектрическом состоянии молекулы белка свернуты в плотный клубок и занимают небольшой объем. С увеличением или уменьшением рН молекулы распрямляются и объем клубка увеличивается. Чем больший объем занимает макромолекула, тем в большей степени она препятствует течению жидкости, т. е. в большей степени увеличивается вязкость. По изменению вязкости раствора белка

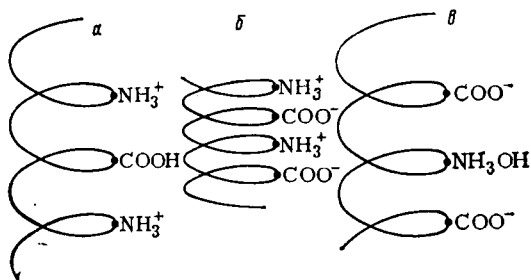


Рис. 107. Форма макромолекулы белка в кислой среде (*a*), в изоэлектрической точке (*б*) и в щелочной среде (*в*)

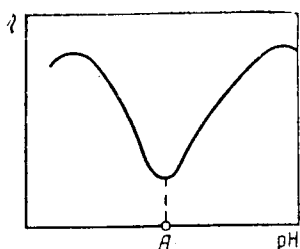


Рис. 108. Зависимость вязкости раствора белка от рН среды
А — изоэлектрическая точка

в зависимости от рН можно найти изоэлектрическую точку белка; ей соответствует минимальное значение вязкости (рис. 108). Аналогичный характер имеет также зависимость степени набухания белка от рН среды. Степень набухания минимальна в изоэлектрической точке.

§ 11. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЗОЛЕЙ И ПРИ ФЛОКУЛЯЦИИ

Коллоидные растворы при добавлении к ним даже очень небольших количеств электролита обычно легко коагулируют. Растворы же высокомолекулярных веществ более устойчивы к действию электролитов, для их разрушения необходима высокая концентрация электролитов. Если же прибавить раствор высокомолекулярного вещества к коллоидному раствору, то последний также приобретает устойчивость к действию электролитов. Это явление получило название *коллоидной защиты*.

Защитным действием по отношению к коллоидным растворам в воде обладают белки, полисахариды, пектиновые вещества. Механизм защитного действия сводится к адсорбции молекул высокомолекулярного вещества на поверхности частиц золя. Адсорбируясь на частицах гидрозолей, макромолекулы белков и других растворимых в воде полимеров располагаются на поверхности твердой фазы так, что их гидрофильные (полярные) группы обращены к воде. Благодаря этому усиливается гидратация частиц. Если в состав полимера входят ионогенные группы, способные к диссоциации, как, например, в белках, то защитный слой сообщает частице и достаточно высокий электрокинетический потенциал. Гидратная оболочка и высокий электрокинетический потенциал придают золю необычную для него агрегативную устойчивость. Для разрушения такого золя необходимо прибавить к нему такое же большое ко-

личество электролита, как и для высаливания полимера из его раствора.

Примером практического использования защитного действия полимеров могут служить лекарственные бактерицидные препараты — протаргол и колларгол. Они представляют собой гидрозоль серебра, защищенные белками. Устойчивость этих зольей так велика, что их можно высушить до состояния порошка, который в воде снова образует высокодисперсный золь. Адсорбированный на поверхности коллоидных частиц белок не снижает бактерицидного действия серебра.

В некоторых случаях добавление к золю высокомолекулярного вещества в количествах, недостаточных для коллоидной защиты, снижает устойчивость золя. Это явление обычно вызывают полиэлектролиты с линейными макромолекулами. Оно объясняется тем, что макромолекула адсорбируется своими концами на разных коллоидных частицах и связывает их в один крупный агрегат. В результате коллоидные частицы образуют легко осаждаемые хлопья — флоккулы. Процесс осаждения коллоидных частиц под влиянием полиэлектролитов получил название *флокуляции*.

Флокуляция широко используется для осаждения суспензий и зольей, особенно при очистке природных и сточных вод. Сточные воды горнодобывающей, металлургической, химической промышленности, а также промышленности строительных материалов, бумажных и текстильных фабрик содержат очень тонкие суспензии различных веществ, которые не осаждаются в отстойниках даже за несколько суток. Применение флокулянтов, т. е. веществ, вызывающих флокуляцию, позволяет увеличить скорость осветления сточных вод в 5—10 раз. Для обеспечения эффективной очистки целесообразно вводить флокулянты вместе с неорганическими электролитами — коагулянтами.

Флокулянты применяют также для очистки сточных вод предприятий пищевой промышленности. Сточные воды заводов, выпускающих растительные масла, рекомендуется обрабатывать сульфатом алюминия (10—30 мг/л) и флокулянт — полиакриламидом (0,5 мг/л). Обработке флокулянтами подвер-

гают сточные воды рыбо- и мясоперерабатывающих предприятий. В сахарной промышленности флокулянты применяют для ускорения осаждения взвешенных частиц сахарного сока и получения осадка с хорошими фильтрационными свойствами.

§ 12. СТУДНИ

Студнями называются поликомпонентные нетекучие системы, содержащие высокомолекулярное вещество и низкомолекулярный растворитель. Студни можно рассматривать как раствор полимера в низкомолекулярном растворителе, который потерял текучесть, или как сильно набухший полимер, который, поглотив большое количество жидкости, все же не приобрел текучесть.

Отсутствие текучести — основное свойство, характеризующее студень, при большом избытке растворителя можно объяснить образованием пространственной сетчатой структуры, построенной из макромолекул или агрегатов макромолекул полимера, соединенных достаточно прочными связями. В отличие от структур, образованных мицеллами лиофобных зольей, эти связи могут возникать между любыми частями гибких макромолекул, а не только между их концевыми группами. В ячейках такой пространственной структуры находится низкомолекулярная жидкость. Связи между макромолекулами или их агрегатами могут иметь различную природу. Как правило, они возникают между несольватированными участками макромолекул и являются результатом взаимодействия полярных групп, т. е. могут быть химическими связями, в том числе водородными. Если полимер содержит ионогенные группы, несущие противоположные заряды, возможно и электростатическое взаимодействие.

Возможны два принципиально различных способа образования студней. Студень можно получить при ограниченном набухании полимера в низкомолекулярном растворителе и в студень можно превратить раствор полимера. Основным условием образования студня из раствора является ограниченная растворимость полимера в растворителе. Поэтому все факторы, определяющие растворимость полимера,

влияют на процесс студнеобразования. К таким факторам относятся понижение температуры раствора и введение в раствор добавок, уменьшающих растворимость полимера.

Процесс застудневания начинается при определенной критической концентрации раствора полимера, характерной для конкретной системы полимер — растворитель. При концентрации ниже критической студень не образуется. Понижение температуры способствует возникновению и упрочнению межмолекулярных контактов вследствие снижения растворимости полимера и уменьшения кинетической энергии макромолекул. Переход раствора полимера в студень при охлаждении осуществляется непрерывно и не характеризуется какой-либо определенной температурой. Растворимость полимера можно уменьшить введением в раствор небольших количеств добавок, ухудшающих растворяющую способность растворителя. У одного и того же полимера лучшим студнеобразователем будет высокомолекулярная фракция, так как с увеличением молекулярной массы уменьшается растворимость.

На процесс студнеобразования в водных растворах амфотерных высокомолекулярных электролитов большое влияние оказывает рН раствора. Застудневание наиболее эффективно протекает при значениях рН, близких к изоэлектрической точке. В изоэлектрическом состоянии по всей длине макромолекулярной цепи распределены противоположно заряженные группы, которые, взаимодействуя с такими же группами других молекул, способствуют установлению межмолекулярных связей.

Наличие у студней пространственной сетчатой структуры подтверждается результатами наблюдений за скоростью диффузии в студни низкомолекулярных веществ. В студнях невысоких концентраций диффузия низкомолекулярных веществ идет практически с такой же скоростью, что и в чистом растворителе. Это возможно только при достаточно больших промежутках между макромолекулами, соединенными в трехмерную структуру. С увеличением концентрации студня или с ростом размера диффундирующих частиц скорость диффузии уменьшается. Если размеры частиц диффундирующего вещества

так велики, что частицы не могут пройти через петли макромолекулярной сетки, то диффузии вообще не будет. На этом основано применение полупроницаемых мембран, обычно являющихся типичными студнями, для разделения многокомпонентных жидких или газовых смесей. Примером практического использования полимерных полупроницаемых мембран является диализ, при котором небольшие молекулы или ионы легко диффундируют через мембрану, а крупные коллоидные частицы или макромолекулы задерживаются.

Диффузия в студнях лежит в основе гель-фильтрации — эффективного метода разделения молекул по их размеру. Этот метод позволяет отделять от макромолекул не только ионы солей, но и молекулы с низкой молекулярной массой. С помощью гель-фильтрации можно отделить полисахариды от моносахаридов, белки от аминокислот и других низкомолекулярных соединений.

При гель-фильтрации раствор, содержащий разделяемые вещества, пропускают через колонку, заполненную зернами набухшего полимера. Вещества, молекулы которых имеют большой размер и не могут проникать внутрь этих зерен, выходят из колонки вместе с растворителем. Меньшие по размеру молекулы других веществ диффундируют в набухшие зерна и задерживаются ими. Затем эти вещества вымывают из колонки чистым растворителем. Выбор полимера для гель-фильтрации определяется размерами молекул и химическими свойствами разделяемых веществ, а также природой растворителя.

В молочной промышленности с помощью мембран выделяют из отхода производства — сыворотки такие ценные вещества, как белки и лактозу.

Электропроводность студней мало отличается от электропроводности раствора, из которого они получены. Ионы свободно перемещаются в жидкой среде, легко проходят через макромолекулярную сетку.

Механические свойства студней, в частности их эластичность и упругость, зависят от концентрации. Чем выше концентрация студня, тем больше вероятность возникновения межмолекулярных связей и тем лучше прочностные свойства студня. При комнатной температуре растворы желатины образуют достаточ-

но прочные студни при концентрации 0,7—0,9%. Для агара эта концентрация равна 0,2%, для агароида — 0,8—1,0%.

Некоторые студни обладают тиксотропными свойствами. У таких студней прочность контактов между макромолекулами должна быть небольшой. Обычно тиксотропные свойства проявляются у студней в начальной стадии образования, когда еще между макромолекулами не установились прочные связи.

У студней высокомолекулярных соединений часто наблюдается синерезис — отделение из студня жидкости, сопровождаемое уменьшением его размеров при сохранении общей формы. Способность к синерезису зависит от способа получения студня. Если студень получен в результате набухания полимера, то синерезис практически не наблюдается. Студень, полученный охлаждением раствора полимера, почти всегда подвержен синерезису. Очевидно, это связано с тем, что при образовании студня из раствора процесс установления связей между макромолекулами осуществляется медленно и это ведет к дальнейшему уменьшению объема студня и выделению избытка жидкости.

Проявление синерезиса на практике обычно нежелательно. Так, основной причиной черствения хлеба, выражающегося в изменении физических свойств его мякиша, считают синерезис крахмала, клейстеризованного в процессе выпечки. Нежелателен синерезис при получении мармелада. В результате синерезиса у мармелада может отделяться жидкая фаза, мармелад «намокает» и теряет свои товарные качества.

Синерезис имеет важное биологическое значение. Он является одной из причин появления у биологических тканей (с увеличением возраста организма) новых качеств — большей жесткости и меньшей эластичности. Положительным примером синерезиса может служить самопроизвольное отделение жидкости от творога в процессе созревания сыра.

Студни и процессы студнеобразования имеют большое значение в технике и биологии. Отдельные стадии в производстве искусственных волокон, различных клеев, взрывчатых веществ связаны с образованием студней.

Многие производственные процессы пищевой технологии основаны на студнеобразовании. Одно из наиболее типичных изделий пищевой промышленности со студнеобразной структурой — мармелад — представляет собой студень какого-либо высокомолекулярного вещества (студнеобразователя), в который добавлены сахар, кислоты и другие вкусовые и ароматизирующие вещества. В качестве студнеобразователей, применяемых в кондитерской промышленности, широко используются пектин, агар, агароид и окисленный крахмал. Они достаточно хорошо растворяются в горячей воде, и при охлаждении их растворы переходят в студни.

Пектин, содержащийся в зрелых плодах и ягодах, образует достаточно прочный студень только в присутствии кислоты и сахара. Это объясняется следующим. В макромолекулу пектина входят карбоксильные группы, в воде они диссоциируют и макромолекула пектина превращается в отрицательно заряженный макроион. Для ослабления сил электростатического отталкивания необходима кислая среда, препятствующая диссоциации пектина. Сахар уменьшает гидратацию молекул пектина, что также способствует их соединению друг с другом при образовании трехмерной структуры студня.

Студнеобразователи агар и агароид, получаемые из водорослей, и окисленный крахмал дают хорошие прочные студни и для них не требуется добавка сахара и кислоты.

В производстве пастилы и зефира сбитуую холодную пенообразную массу, состоящую из сахаропаточного сиропа с пенообразователем, смешивают с горячим агаро-сахарным сиропом. При остывании происходит застудневание агарового раствора и образуется студнеобразный каркас, окружающий воздушные пузырьки пены.

Хлебопекарное, макаронное тесто и тесто, используемое для мучных кондитерских изделий, представляет собой набухший в воде белок — концентрированный студень с включенными в него зернами крахмала.

Очень велико и биологическое значение студней. Основным содержанием любой живой клетки является

ся протоплазма, которую можно рассматривать как весьма подвижный студень, построенный в основном из молекул белка.

Вопросы для повторения

1. По какому признаку относят вещества к высокомолекулярным соединениям?
2. Каковы особенности строения молекул высокомолекулярных соединений?
3. Чем объясняется существование различных конформаций макромолекул?
4. В каких фазовых и физических состояниях могут находиться высокомолекулярные вещества?
5. Как изменяются свойства полимеров при их пластификации и вулканизации?
6. Чем отличается высокомолекулярное вещество от низкомолекулярного по характеру взаимодействия с растворителем?
7. Что такое набухание и какие стадии в нем различают?
8. По каким признакам растворы высокомолекулярных соединений сходны с коллоидными растворами?
9. Как зависят осмотическое давление и вязкость растворов от молекулярной массы растворенного полимера?
10. Чем отличается высаливание высокомолекулярного вещества от коагуляции зольей электролитами?
11. Что такое коацервация?
12. Как влияет на свойства растворов белков изменение pH?
13. Что называется студнем?
14. Какие существуют методы получения студней?
15. Как используется способность студней (мембран) разделять многокомпонентные смеси?

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1978. 624 с.
2. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982. 400 с.
3. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
4. Гамеева О. С. Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1977. 328 с.
5. Гамеева О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1980.
6. Агафонова Е. И. и др. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1985.

7. Физические величины и их единицы в Международной системе единиц (СИ)

Величина	Единица		Соотношение с основными и производными единицами СИ
	наименование	обозначение (русское)	
Длина	метр	м	Допускается применять минута, час, сутки, неделя и т. д.
Масса	килограмм	кг	
Время	секунда	с	
Сила электрического тока	ампер	А	$1\text{ К}=1^{\circ}\text{С}$ $T=273+t$
Температура термодинамическая	кельвин	К	
Количество вещества	моль	моль	
Сила света	кандела	кд	Допускается применять литр (л)
Площадь	квадратный метр	м ²	
Объем	кубический метр	м ³	
Скорость	метр в секунду	м/с	1 Гц=1 с ⁻¹
Ускорение	метр в секунду в квадрате	м/с ²	
Частота периодического процесса	герц	Гц	
Частота вращения	секунда в минус первой степени	с ⁻¹	1 Н=1 м·кг/с ² 1 Па=1 Н/м ² 1 Дж=1 Н·м
Сила, вес	ньютон	Н	
Давление	паскаль	Па	
Работа, энергия, количество теплоты	джоуль	Дж	1 Вт=1 Дж/с 1 Кл=1 А·с
Мощность	ватт	Вт	
Количество электричества	кулон	Кл	
Электрическое напряжение, электрический потенциал	вольт	В	1 В=1 Вт/А 1 В=1 Дж/Кл
Электрическое сопротивление	ом	Ом	1 Ом=1 В/А
Электрическая проводимость	сименс	См	1 См=1 Ом ⁻¹ 1 См=А/В

2. Некоторые физико-химические постоянные

Нормальные физические условия: нормальное атмосферное давление $p=1,01325 \cdot 10^5$ Па, нормальная термодинамическая температура $T=273,15$ К (или температура Цельсия $t=0^\circ\text{C}$)

Атомная единица массы, а. е. м. $\approx 1,6605655 \cdot 10^{-27}$ кг

Молярный объем идеального газа при нормальных физических условиях $V_m=2,241383 \cdot 10^{-2}$ м³/моль $\approx 22,4$ л/моль

Универсальная газовая постоянная $R=8,31441$ Дж/(К·моль)

Постоянная Авогадро $N_A=6,022045 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹

Число Авогадро $\approx 6,2 \cdot 10^{-23}$

Постоянная Планка $h=6,626176 \cdot 10^{-34}$ Дж/Гц

Постоянная Фарадея $F=9,648456 \cdot 10^4$ Кл/моль

Постоянная Больцмана $k_B=1,380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

3. Вязкость воды при различных температурах

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

4. Вязкость органических жидкостей при 20 °C

Жидкость	$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$	Жидкость	$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$
Бензол	0,649	Глицерин	1490
Этанол	1,200	Тетрахлорид углерода	0,969
Хлороформ	0,570	Сероуглерод	0,365

5. Поверхностное натяжение воды при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
10	74,22	24	72,13
12	73,93	26	71,82
14	73,64	28	71,50
16	73,34	30	71,18

6. Поверхностное натяжение органических жидкостей при 20 °C

Жидкость	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	Жидкость	$\sigma, \text{мДж/м}^2$
Этанол	22,4	Тетрахлорид углерода	27,0
Гексан	18,4	Уксусная кислота	27,6
Толуол	28,5	Хлорбензол	33,3
Хлороформ	27,3	Ацетон	24,0

7. Множители и приставки для образования десятичных кратных и дольных единиц

Множитель	Приставки		Множитель	Приставки	
	наименование	обозначение		наименование	обозначение
10^{18}	экса	Э	10^{-1}	(деци)	д
10^{15}	пета	П	10^{-2}	(санти)	с
10^{12}	тера	Т	10^{-3}	милли	м
10^9	гига	Г	10^{-6}	микро	мк
10^6	мега	М	10^{-9}	нано	н
10^3	кило	к	10^{-12}	пико	п
10^2	(гекто)	г	10^{-15}	фемто	ф
10^1	(дека)	да	10^{-18}	атто	а

Примечание. В скобках указаны приставки, которые допускается применять только в наименовании единиц, получивших широкое распространение, например декалитр, дециметр, сантиметр.

8. Латинский алфавит

Прописные буквы	Строчные буквы	Название
A	a	а
B	b	бе
C	c	це
D	d	де
E	e	э
F	f	эф
G	g	ге
H	h	га
I	i	и
J	j	йот
K	k	ка
L	l	эль
M	m	эм
N	n	эн
O	o	о
P	p	пе
Q	q	ку
R	r	эр
S	s	эс
T	t	те
U	u	у
V	v	ве
X	x	икс
Y	y	ипсилон
Z	z	зета

9. Греческий алфавит

Прописные буквы	Строчные буквы	Название
A	α	альфа
B	β	бета
Γ	γ	гамма
Δ	δ	дельта
E	ε	эпсилон
Z	ζ	дзета
H	η	эта
Θ	θ	тэта
I	ι	иота
K	κ	каппа
Λ	λ	ламбда
M	μ	ми (мю)
N	ν	ни (ню)
Ξ	ξ	кси
O	ο	омикрон
Π	π	пи
Ρ	ρ	ро
Σ	σ	сигма
T	τ	тау
Υ	υ	ипсилон
Φ	φ	фи
Χ	χ	хи
Ψ	ψ	пси
Ω	ω	омега

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция 156 сл.
 Автокатализ 104
 Агрегат 181
 мицеллы 200
 Агрегативная устойчивость
 аэрозолей 233
 дисперсных систем 202 сл.
 суспензий 222
 эмульсий 225
 Агрегатные состояния 12 сл.
 Адсорбент(ы) 157, 168 сл.
 гидрофильные 169, 171
 гидрофобные 169, 171
 пористость 169 сл.
 Адсорбтив 157
 Адсорбционное понижение
 твердости 180
 Адсорбционный
 слой 161
 — мономолекулярный 161
 центр 165 сл.
 Адсорбция 156
 влияние температуры 164
 на границе между несмешивающимися жидкостями 162 сл.
 — раствор — газ 157—162
 — твердое тело — газ 163—165
 — твердое тело — раствор 167—171
 избирательность 171 сл.
 изотерма 164 сл.
 ионов 172 сл.
 ионообменная 173—175
 количественная характеристика 157, 160
 мономолекулярная 165 сл.
 отрицательная 160
 из растворов 167 сл.
 — многокомпонентных 175 сл.
 электролитов 171—173
 Азеотропная смесь 80 сл.
 Азот жидкий, применение 15
 Аккумулятор 147
 свинцовый 147
 Активность
 катализаторов 107 сл.
 поверхностная 160
 ферментов 111 сл.
 Активность
 электролита 118
 Активный уголь 169, 171
 Алмаз 55 сл.
 кристаллическая решетка 32
 Аммоний хлорид, аэрозоль 184, 231
 Анализ
 кондуктометрический 127 сл.
 ситовой 237
 Анизотропия 29
 Аниониты 174, 260
 Антиокислитель(и) 105
 в пищевой промышленности 105
 Антиоксидант 105
 Аррениуса
 теория электролитической диссоциации 115 сл.
 уравнение 86
 Ассоциация молекул 18
 Аэрозоль 154 сл., 230—236
 практическое применение 233 сл.
 разрушение 235
 Баландина мультиплетная теория гетерогенного катализа 109—111
 Белки 12, 260—264
 амфотерные свойства 262
 вязкость растворов 264
 глобулярные 261 сл.
 изоэлектрическое состояние 262 сл.
 набухание 249, 251 сл.
 строение 241, 261
 фибрилярные 261
 фракционирование 259
 Бентониты 169
 Бетоны ячеистые 238
 Биоаэрозоли 234
 Брожение теста 112
 Броуновское движение 190
 Буферное действие 120
 Ван-дер-Ваальса уравнение 15 сл.
 Вант-Гоффа
 закон 68, 255

Вант-Гоффа

правило 85 сл.

уравнение 68

Вещество летучее 72

Винипласт 243

Вискозиметр 24 сл.

капиллярный 24 сл.

ротационный 24 сл.

Внутреннее сжатие 250

Вода 26—28

вязкость 24

дезодорация 168

деминерализованная 174

криоскопическая постоянная 75

критическая температура 54

обессоливание 174

очистка коагуляцией 206

поверхностное натяжение 20

радиолиз 102

строение молекулы 27

фазовая диаграмма 54 сл.

эбулиоскопическая постоянная 75

электролитическая диссоциация 119 сл.

Водородная связь 27 сл.

Водородный показатель 120

Воляровича вискозиметр 26

Второе начало термодинамики 42 сл.

Вулканизация 247

Высаливание 258 сл.

Высокомолекулярные соединения 240 сл., см. также

Полимеры

защита зольей 264 сл.

конформации макромолекул 243 сл.

определение молекулярной массы 255 сл.

природные 241 сл.

синтетические 242

строение 240 сл.

Вязкость 23—26

динамическая 23 сл.

дисперсных систем 211—214

измерение 24 сл.

пластическая 212

растворов полимеров 256 сл.

эффективная 214

Газ(ы) 12

идеальный 13

— уравнение состояния 13

кинетическая энергия 16 сл.

Газ(ы)

критическая температура 14 сл.

— точка 15

критический объем 14

критическое давление 14

молекулярно-кинетическая теория 16 сл.

параметры состояния 34

растворимость в жидкостях 57 сл.

реальные 14

— уравнение состояния 15 сл.

сжиженные 15

Газообразное состояние 13—16

Гальванический элемент 133

Даниэля — Якоби 133 сл.

концентрационный 136 сл.

марганцево-цинковый 146 сл.

медно-цинковый 133 сл.

нормальный Вестона 139 сл.

технический 146 сл.

химический 133—136

Гелеобразование 208 сл.

Гель 209

Гельмгольца энергия 47

Гель-фильтрация 268

Гесса закон 39, 58

Гиббса

уравнение адсорбции 160

энергия 47

Гидратация 65

Гидрозоль 154

мицелла, строение 200—202

Гидрофилизация 178

Гиперфильтрация 71

Гидрофобизация 178

Гипсометрическое распределение 189

Глобула 254

Графит 55 сл.

кристаллическая решетка 32

Грэма диализатор 185

Давление

критическое газа 14

насыщенного пара над раствором 71—73

— — — — смешивающихся жидкостей 77 сл.

осмотическое 68, 116

— коллоидных систем 191

— растворов полимеров 255

парциальное 77 сл.

- 'Даниэля — Якоби гальванический элемент 133 сл.
- Двойной электрический слой 130 сл.
- строение 197—200
- Десорбция 163
- Десублимация 51
- Дзета-потенциал 199 см. также Электрокинетический потенциал
- Диаграмма
- давление пара — состав раствора 80
- состояния 54
- температура кипения — состав смеси 79, 81
- фазовая 54
- трехкомпонентной смеси 63 сл.
- Диализ 185, 268
- Диализатор Грэма 185
- Диатомит 169
- Диспергирование 151, 181
- под действием ультразвука 182 сл.
- методы 182 сл.
- механическое 182
- электрическое 183
- Дисперсионная среда 151
- Дисперсная фаза 151
- Дисперсность 151
- Дисперсные системы 151
- агрегативно неустойчивые 153
- устойчивые 153
- вязкость 211—214
- классификация 153—155
- по агрегатному состоянию 154 сл.
- по дисперсности 153 сл.
- по межфазному взаимодействию 154 сл.
- лиофильные 154 сл.
- лиофобные 154 сл.
- основные признаки 151—153
- свобододисперсные 207 сл.
- свойства структурно-механические 211 сл.
- электрические 195 сл.
- связнодисперсные 207 сл.
- седиментационная устойчивость 193
- с твердой дисперсионной средой 237—239
- Дисперсные системы
- удельная поверхность 151 сл.
- Диссоциация 115 сл.
- константа 116
- степень 115 сл.
- Диффузионно-седиментационное равновесие 192 сл.
- Диффузия 66, 189, 191
- в высокомолекулярное вещество 248
- в растворах 66 сл.
- в студнях 267 сл.
- Доля массовая 57
- молярная 57
- Дым 155, 231
- образование 183 сл.
- Железа гидроксид, золь 183
- Жидкое состояние 17 сл.
- Жидкость (и) 12 сл., 17 сл.
- аномальные 212
- ассоциированные 18
- вязкость 23—26
- поверхностное натяжение 19—23
- поверхностный слой 19
- растворимость в жидкостях 60—62
- структурированные, течение 212
- течение 23
- закон Ньютона 211 сл.
- Жиры
- окисление 101, 107
- предотвращение окислительной порчи 105
- Закон
- Вант-Гоффа 68, 255
- Генри 58
- Гесса 39
- гипсометрический Лапласа 193
- действия масс 83
- Кольрауша 123
- Коновалова 79 сл.
- независимого движения ионов 123
- Ньютона 211 сл.
- распределения Нернста — Шилова 62
- Рауля 73
- отклонение отрицательное 78

Закон

- — положительное 78
- сохранения энергии 35
- фотохимической эквивалентности Эйнштейна 96
- Золь (и) 154 сл., 181, см. также Коллоидные системы
- агрегативная устойчивость 202 сл.
- коагуляция 204—207
- электролитами 204 сл.
- концентрирование 186
- лиофильные, агрегативная устойчивость 205 сл.
- лиофобные, агрегативная устойчивость 206 сл.
- твердые 155, 239

Изоморфизм 31 сл.

Изотерма 14 сл.

- адсорбции 164 сл.
- жирных кислот 171
- поверхностного натяжения растворов ПАВ 215 сл.
- сорбции при капиллярной конденсации 167

Ингибитор 103

коррозии 149

Иодид серебра, гидрозоль, получение 201

Ионы 115

- подвижность 123 сл.
- потенциалопределяющие 197
- Иониты 173 сл.
- применение в пищевой промышленности 175
- регенерация 174 сл.

Ионная сила 118

Ионное произведение воды 119

Испарение 51

Источники тока 146

Капиллярная конденсация 166 сл.

Капиллярно-пористые тела 238

Катализ 102—113

- гетерогенный 104, 107—109
- мультиплетная теория 109—111
- гомогенный 104, 106 сл.
- отрицательный 103
- положительный 103
- ферментативный 111—113
- в пищевой технологии 112 сл.

Катализатор 102 сл.

- активность 107 сл.
- нанесенный 107

Каталитический яд 108

Катафорез 195

Катиониты 174

Каучук (и) 12

- набухание 249, 251
- натуральный 240
- эластичность 246

Квантовый выход 97

Кизельгур 169, 171

Клапейрона — Менделеева уравнение 13

Клаузиуса постулат 42

Коагулят 209

Коагуляционные структуры 208

Коагуляция 204—207

- аэрозолей 236
- концентрационная 205
- нейтрализационная 205
- порог 204
- практическое значение 206 сл.
- электролитами 204 сл.

Коалесценция 225

Коацервация 260

Коллоидная

защита 264 сл.

химия 10, 153

Коллоидное состояние 182

Коллоидные поверхностно-активные вещества 214 сл.

строение мицеллы 217 сл.

Коллоидные системы 153 сл., см. также Золи

изоэлектрическое состояние 205

методы исследования, оптические 188 сл.

очистка 185

получение 181—185

— диспергированием 181 сл.

— конденсацией 181

— с помощью химических реакций 184

рассеяние света 186

свойства, молекулярно-кинетические 189—192

— оптические 186—188

устойчивость агрегативная 202 сл.

— седиментационная 193

Коллоидный раствор 155, 181

Кольрауша закон 123

- Компонент 52
 Конденсационно-кристаллизационные структуры 208, 210
 Конденсация 51
 капиллярная 166 сл.
 получение золь 181, 183—185
 Кондуктометр 125
 Кондуктометрическое титрование 127 сл.
 Кондуктометрия 127—129
Коновалова законы 79 сл.
 Константа
 диссоциации 116
 равновесия 94
 скорости реакции 84
 — — расчет 88 сл.
 Контракция 250
 Кокус Тиндала 186 сл.
 Конформация макромолекул 244 сл.
 Концентрация
 мицеллообразования критическая 216
 молярная 56 сл.
 молярная 56
 частичная 187
 численная 187
 Коррозия 147—149
 биохимическая 148
 методы предотвращения 149
 химическая 147
 электрохимическая 148
 Кофермент 111
 Коэффициент
 вязкости 23
 изотонический 68 сл., 116
 Краевой угол 178
 Крахмал 12, 241 сл.
 набухание 249, 252
 Кремний
 диоксид, строение мицеллы гидрозоля 202
 диоксид, кристаллические формы 29
 Кривая(ые)
 кондуктометрического титрования 127 сл.
 расслоения 61
 реологические 214
 термомеханическая 246
 течения 212
 Криоскопическая постоянная 75
 Кристалл(ы)
 дефекты 31
 молекулярные 30
 Кристаллизация 51, 74
 Кристаллическая решетка 29
 типы 30 сл.
 Критическая
 концентрация мицеллообразования 216
 температура газа 14 сл.
 — растворения 61
 точка газа 15
 Критические параметры 15
 Критический объем газа 14
 Критическое давление газа 14
- Лапласа* гипсометрический закон 193
 Латекс 196
Ленгмюра уравнение адсорбции 166, 168
 Лед, кристаллическая структура 28, 30
 Лиозоль 154
- Макромолекула 240
 конформация 244 сл.
 Мембрана полупроницаемая 67, 268
 Металл(ы)
 защита от коррозии 148
 коррозия 147—149
 кристаллические решетки 31
 пассивация 148
 Метод
 протектора 149
 термомеханический 246
 Мицелла 200
 коллоидных ПАВ 217 сл.
 строение 200—202
 Молекула(ы)
 активные 90
 дифильная 158
 полярные 18, 27
 Молекулярная масса, методы определения 75 сл.
 Молекулярно-кинетическая теория газов 16 сл.
 Молекулярность реакции 86 сл.
 Молекулярные коллоиды 254
 Молярность 57
 Мономер 241
 Моющее действие раствора ПАВ 219
 Мультиплеты 110

- Набухание 248—253
 неограниченное 248
 ограниченное 248
 степень 250 сл.
 тепловой эффект 249
 в технологии пищевых про-
 изводств 251 сл.
Нернста уравнение 132
Нернста — Шилова закон рас-
 пределения 62
 Нормальные физические усло-
 вия 13
Ньютона
 закон 211
 уравнение 23
 Обращение фаз 226
 Объем критический 14
 Опалесценция 187
 Осаждение частиц
 инерционное 235
 электростатическое 236
 Осмометр 67 сл.
 Осмос 67 сл.
 обратный 71
 практическое значение 69—
 71
 Отражение света грубодисперс-
 ными системами 187
 Очистка коллоидных систем
 185 сл.
 Параметры состояния 34
 Пассивация металлов 148
 Паста 223
 Пемза 238
 Пены 155, 228—230
 пищевые 230
 противопожарные 229
 разрушение 230
 твердые 155, 238
 устойчивость 229
 Пеногасители 230
 Пенообразователи 229
 Пенопласт 238
 Пеностекло 238
 Пептизация 183, 210
 Первое начало термодинамики
 35 сл.
 Перегонка 79 сл.
 Плавление 51
 Плазма 13
 Плазмолиз 70
Планка постоянная 96
 Пластификатор 247
 Пластичность 246
 Поверхностная активность 160
 Поверхностно-активные веществ-
 ва 157 сл., 214 сл.
 амфолитные 215
 анионные 215
 катионные 215
 коллоидные 214—220
 неионогенные 215
 растворы, моющее действие
 219
 Поверхностное натяжение 19—
 23, 152
 межфазное 22
 методы определения 20—23
 раствора 157 сл.
 — зависимость от концент-
 рации 158 сл.
 — ПАВ 215 сл.
 Поверхностно-инактивные ве-
 щества 158
 Поверхностно-неактивные ве-
 щества 158
 Поверхность
 гидрофильная 178
 гидрофобная 178
 олеофильная 178
 удельная 151 сл.
 — зависимость от размера
 частиц 154
 Поглощение света дисперсными
 системами 186 сл.
 Ползучесть 213
 Полиамфолиты 260
 Поливинилхлорид 243
 Поликристаллическое состояние
 31
 Полимергомологи 256
 Полимеры 240, см. также Вы-
 сокомолекулярные соеди-
 нения
 линейные 241
 набухание 248—253
 разветвленные 241
 растворы 252 сл.
 сетчатые 241
 синтетические 242 сл.
 состояния фазовые 245
 — физические 245 сл.
 Полиморфизм 31
 Полипептиды 261
 Полипропилен 243
 Политетрафторэтилен 243
 Полиэлектролиты 260
 Полиэтилен 242 сл.

- Порог коагуляции 204
 Поролон 238
 Поропласт 238
 Порошки 236 сл.
 Порядок реакции 87
 Постоянная
 криоскопическая 75
 Планка 96
 универсальная газовая 13
 эбулиоскопическая 75
 Постулат Клаузиуса 42
 Потенциал(ы)
 изобарно-изотермический 47 сл.
 изобарный 47 сл.
 изохорно-изотермический 47
 изохорный 47
 поверхностный 197
 термодинамические, расчет 48 сл.
 электрический, диффузионная разность 130
 — диффузионный 130
 — контактная разность 129
 электрода окислительно-восстановительного 138
 электродный 130—133
 — определение 141
 — стандартный 132
 электрокинетический 199
 — критический 205
 Потенциалопределяющие ионы 197
 Правило
 Вант-Гоффа 85 сл.
 Траубе 161
 фаз 52
 Фаянса — Панета 172
 Проводники
 второго рода 115
 первого рода 115
 Промотор 108
 Противоионы 197
 Процесс(ы)
 изобарный 34
 изотермический 34
 изохорный 34
 направленность 42, 44
 — термодинамические факторы 46
 термодинамический 34
 ферментативные в пищевой технологии 112 сл.
 экзотермические 37
 электродные 130
 эндотермические 37
Пуазейля уравнение 25
 Пыль 155, 231
 предельно-допустимые концентрации в пищевых производствах 235
 рН 120
 потенциометрическое определение 143—146.
 рН-метр 145
 Работа выхода электрона 129
 Равновесие
 адсорбционное 164
 диффузионно-седиментационное 192 сл.
 константа 94
 в трехкомпонентной жидкой системе 63 сл.
 в химических реакциях 43
 фазовое 51
 Радиационная химия 101
 Радикал 100 сл.
 Радиолиз 102
 Рассеяние света
 аэрозолями 232
 коллоидными системами 187
 Раствор(ы) 56 сл.
 азеотропные 81
 буферные 120 сл.
 газов в жидкостях 57—59
 идеальные 73
 изотонические 71
 истинный 181
 коллоидный 155, 181
 концентрация, способы выражения 56
 насыщенный 65
 нераздельно кипящие 81
 пересыщенный 65
 полимеров, вязкость 256—258
 — осмотическое давление 255
 твердые 56
 твердых веществ 64—66
 температура замерзания 74
 — кипения 75
 — кристаллизации 74
 Растворимость
 газов 57 сл.
 жидкостей 60 сл.
 твердых веществ 64 сл.
Рауля закон 73
 отклонение отрицательное 78
 — положительное 78

Реакция(и)

- автокаталитические 104
- бимолекулярные 86 сл.
- классификация 86 сл.
- молекулярность 86 сл.
- мономолекулярные 86 сл.
- необратимые 43
- обратимые 43, 94
- параллельные 93 сл.
- порядок 87
- последовательные 94 сл.
- радиационно-химические 101 сл.
- скорость 82 сл.
 - зависимость от концентрации 83 сл.
 - температуры 85 сл.
 - константа 88 сл.
- сложные 93 сл.
- сопряженные 95
- состояние равновесия 43
- тепловой эффект 37 сл.
- тримолекулярные 87
- уравнение кинетическое 87
 - термохимическое 38
- фотохимические 95—98
- цепные 98—101
- энергия активации 89 сл.

Рибиндера

- прибор для измерения поверхностного натяжения 21 сл.

эффект 180, 182

Редокс-электрод 137

Рекомбинация атомов 99

Ректификация 80

Реологические кривые 214

Реология 214

Рубин 239

Рэлея уравнение 187

Ряд

- стандартных электродных потенциалов 133
- электрохимический напряжений 133

Сапфир 239

Седиментационная устойчивость 193

аэрозолей 232

суспензий 222

эмульсий 225

Седиментация 192

Сера, гидрозоль 184

Серебро

Серебро

- иодид, строение мицеллы 200 сл.

хлорид, золь 184 сл.

Силикагель 169, 171

Синергизм 105 сл.

Синерезис 210, 269

Система(ы)

- гетерогенные 51 сл.
- гомогенные 51
- грубодисперсные 153 сл., 181, 187, 221 сл.
- дисперсные см. Дисперсные системы
- изолированная 34
- коллоидные см. Коллоидные системы
- микроретерогенные 153 сл., 221 сл.
- молекулярно-дисперсные 154
- однокомпонентная 53 сл.
- свободнодисперсные 207 сл.
- связнодисперсные 207 сл.
- термодинамическая 33
- ультрамикроретерогенные 153

Скорость реакции 82 сл.

- зависимость от концентрации 83 сл.

— от температуры 85 сл.

константа 84

— расчет 88 сл.

Слой

- адсорбционный противоионов 198

двойной электрический см.

Двойной электрический слой

диффузный 198

мономолекулярный 161

Смачивание 177—180

Смог 231

Сольватация 65 сл.

Солюбилизация 218

обратная 218

Сорбция 157

- твердыми пористыми адсорбентами 166 сл.

Состояние(я)

- агрегатные 12 сл.
- аморфное 32, 245
- высокоэластическое 245 сл.
- вязкотекучее 245 сл.
- газообразное 13—16, 245
- жидкое 17 сл., 245

- Состояние(я)
 изоэлектрическое 205, 262
 коллоидное 182
 кристаллическое 245
 параметры 34
 плазменное 13
 поликристаллическое 31
 псевдоожигенное 237
 равновесное 34
 стеклообразное 32, 245 сл.
 твердое 28—32
 фазовые 245
 физические 245 сл.
- Сплав 155
- Стабилизатор
 коллоидной системы 181 сл.
 пищевых пен 230
- Сталогмометр 21
- Стандартные условия 40, 49
- Стекло(а)
 пористые 169
 рубиновое 239
- Стеклообразное состояние 32
- Стеклопластик 239
- Степень
 диссоциации 116
 набухания 250 сл.
- Стокса уравнение 25
- Сточные воды
 очистка 230
 — ионитами 175
 — флокуляцией 265
- Структуры
 коагуляционные 208
 конденсационно-кристалли-
 зационные 208, 210
 надмолекулярные 245
- Студнеобразование 266 сл.
 в пищевой технологии 270
- Студни 248, 266—270
 механические свойства 268
 получение 266 сл.
- Сублимация 51
- Суспензия 155, 222—224
 стабилизация 223
- Твердое состояние 28—32
- Твердые тела 13, 28 сл.
 аморфные 29
 кристаллические 29
- Температура
 абсолютного кипения 20
 замерзания раствора 74
 кипения раствора 75
- Температура
 — — двух жидкостей 78 сл.
 кристаллизации раствора 74
 критическая газа 14 сл.
- Теория
 броуновского движения 190
 гетерогенного катализа,
 мультиплетная 109—111
 мономолекулярной адсорб-
 ции 165 сл.
 растворов сильных электро-
 литов 117
 цепных реакций 99 сл.
 электролитической диссо-
 циации Аррениуса 115 сл.
- Тепловой эффект
 растворения 65 сл.
 реакции 37 сл.
- Теплота
 набухания 249
 образования соединения 40
 — — стандартная 40
 растворения 65 сл.
 сгорания 41
- Термодинамика 33
 второе начало 42 сл.
 первое начало 35 сл.
 химическая 32
- Термодинамическая
 вероятность 45
 система 33
- Термодинамический процесс 34
- Термохимическое уравнение ре-
 акции 38
- Термохимия 38
- Тетлон 243
- Течение
 жидкостей 23, 211 сл.
 — структурированных 212
- Тиксотропия 209
- Тиндаля
 конус 186 сл.
 эффект 186 сл.
- Титрование кондуктометриче-
 ское 127 сл.
- Точка
 изоэлектрическая 262
 тройная 54
- Траубе правило 161
- Трение внутреннее
 коэффициент 23
 сила 23
- Трепел 169
- Туман 155, 231
 образование 183 сл.

- Углерод
 кристаллические формы 31 сл.
 фазовая диаграмма 55
 Углерод диоксид
 жидкий, применение 15
 изотерма 14
 критическая температура 14
 тепловой эффект образования 39
 Угол смачивания 178
 Уголь
 активный 169, 171
 древесный как адсорбент 168 сл.
 Ультрамикроскоп 188 сл.
 Ультрафильтр 186
 Ультрафильтрация 186
 Уравнение
 адсорбции Гиббса 160
 — Ленгмюра 166, 168
 Аррениуса 86
 Ван-дер-Ваальса 15 сл.
 Вант-Гоффа 68
 Клапейрона — Менделеева 13
 Нернста 132
 Ньютона 23
 Пуазейля 25
 реакции, кинетическое 87
 — термохимическое 38
 Рэля 187
 состояния 34
 — идеального газа 13
 — реального газа 15 сл.
 Стокса 25
 Фрейндлиха 165
 Шведова — Бингама 212
 Штаудингера 256 сл.
 Эйнштейна — Смолуховского 190 сл.
 Устойчивость
 агрегативная 202 сл.
 седиментационная 193
 Фаза 51
 дисперсная 151
 обращение 226
 Фазовая диаграмма 54
 трехкомпонентной системы 63 сл.
 Фазовое равновесие 51 сл.
 Фазовые переходы 51 сл.
 Фаянса — Пескова правило 172
 Фермент 111
 Физическая химия 9 сл.
 Фильтр-пресс электроосмотический 196
 Фильтры для осаждения аэрозолей 235
 Флокулы 265
 Флокулянты 265
 Флокуляция 265
 Флотация 170
 Фотодиссоциация 98
 Фотон 96
 Фотосинтез 95 сл.
 Фрейндлиха уравнение 165
 Химическая кинетика 82
 Химические реакции см. Реакции
 Химия
 коллоидная 153
 радиационная 101
 физическая 9 сл.
 Хладоносители 76
 Хроматограмма 176
 Хроматографическая колонка 177
 Хроматография 176 сл.
 Целлюлоза 242
 Циклон 235
 Частица
 броуновское движение 190
 коллоидная 200
 средний квадратичный сдвиг 191
 Число степеней свободы 52
 Шведова — Бингама уравнение 212
 Штаудингера уравнение 256 сл.
 Эбонит 247, 251
 Эбулиоскопическая постоянная 75
 Эйнштейна закон фотохимической эквивалентности 96
 Эйнштейна — Смолуховского уравнение 190
 Экстракция 63
 Эластичность 243, 246
 Электрическая проводимость растворов электролитов 121 сл.
 Электрический потенциал разность 129 сл.

- Электрический потенциал
 разность на границе ме-
 талл — раствор 130
 — при контакте металлов
 129
 — в растворах 130
 Электрод(ы) 130
 водородный 132 сл.
 — стандартный 141
 второго рода 142
 индикаторный 143
 каломельный 141 сл.
 окислительно-восстанови-
 тельные 137—139
 первого рода 142
 потенциал, определение
 141 сл.
 сравнения 132, 141
 стандартный 132, 141
 стеклянный 144 сл.
 хлорсеребряный 142 сл.
 Электродвижущая сила 135
 измерение 139 сл.
 Электродиализ 185 сл.
 Электродиализатор 185 сл.
 Электрокинетические явления
 195—197
 Электролиз 114
 Электролит(ы) 115
 адсорбция 171—173
 активность 118
 высокомолекулярные 260 сл.
 коагулирующее действие
 264 сл.
 полимерные амфотерные 260
 растворы, электропровод-
 ность 121—126
 сильные 117
 слабые 117
 Электрон, работа выхода 129
 Электронная микроскопия 189
 Электронный микроскоп 189
 Электроосмос 195 сл.
 Электропроводность растворов
 электролитов 121—126
 измерение 125 сл.
 удельная 122 сл.
 Электропроводность растворов
 электролитов
 эквивалентная 122 сл.
 Электрофилътр 236
 Электрофорез 195 сл.
 скорость 202
 Электрохимическая катодная
 защита 149
 Электрохимический ряд напря-
 жений 133
 Электрохимия 114
 Элемент гальванический см.
 Гальванический элемент
 Элюат 177
 Эмульгатор 225 сл.
 Эмульсия(и) 155, 224—228
 воды в масле 225
 второго рода 225
 высококонцентрированные
 225
 жировые 227 сл.
 концентрированные 225
 масла в воде 225
 обратные 225
 первого рода 225
 прямые 225
 разбавленные 225
 разрушение 227
 твердые 155, 238 сл.
 Энергия
 активации 89—93
 внутренняя 34 сл.
 Гельмгольца 47
 Гиббса 47
 закон сохранения 35
 кинетическая газа 16 сл.
 поверхностная 20, 152, 156
 фотона 96
 Энтальпия 36 сл.
 образования 40
 Энтропия 45
 Эпоксидные смолы 247
 Эффект
 Ребиндера 180, 182
 Тиндаля 186 сл.
 Явления электрокинетические
 195—197
 Ядро мицеллы 200