

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Воронежский государственный аграрный университет
имени императора Петра I»

Факультет технологии и товароведения

Кафедра химии

**Котов В.В.,
Перегончая О.В.**

**КУРС ЛЕКЦИЙ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

для направления подготовки бакалавров:
35.03.03 – «Агрохимия и агропочвоведение»

ВОРОНЕЖ
2018

Печатается по решению редакционно-издательского совета ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный аграрный университет
им. императора Петра I»

УДК 541.1(075)
ББК 24.5Я7
К 736

Рецензенты:

Полянский К. К., д. т. н. профессор кафедры коммерции и товароведения Воронежского филиала Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова, заслуженный деятель науки РФ.

Стекольников К.Е., д.с.-х.н. профессор кафедры агрохимии и почвоведения Воронежского государственного аграрного университета им. императора Петра I.

Котов В.В.

Курс лекций по физической и коллоидной химии / В.В.Котов, О.В.Перегончая – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2018. – 179с.

Настоящее учебное пособие представляет собой курс лекций по дисциплине «Физическая и коллоидная химия», предназначено для подготовки студентов к лабораторно-практическим занятиям, коллоквиумам и другим формам контроля знаний. Пособие подготовлено в соответствии с ФГОС ВО для направления подготовки бакалавров: 35.03.03 – «Агрохимия и агропочвоведение». Материал разбит на семь разделов, каждый из которых соответствует определенной тематике читаемой дисциплины. После каждого раздела приводятся контрольные вопросы, позволяющие закрепить пройденный материал и оценить уровень его усвоения.

Табл. 14. Ил. 65. Библиогр.: 9 назв.

Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседании кафедры химии (протокол № 4 от 4.12.2017).

Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседаниях методических советов факультетов:

- технологии и товароведения (протокол № 4 от 19.12. 2017),
- агрономии, агрохимии и экологии (протокол № 5 от 25.01. 2018).

© **Котов В.В.**, Перегончая О.В. 2018

© ФГБОУ ВО ВГАУ им. императора Петра I

ПРЕДМЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Физическая химия – наука, изучающая общие закономерности химических явлений на основании физических законов и физических принципов. Так как физическая химия неразрывно связана с физикой, то при ее изучении широко используется математический аппарат, разнообразное современное оборудование и приборы физико-химического анализа и контроля.

Основу физической химии составляют знания, полученные из неорганической химии, органической химии, физики, а ее знания используют биохимия, физиология, экология, агрохимия, почвоведение и т.д. То есть физическая химия является пограничной наукой между общественными и специальными дисциплинами.

В изучаемом курсе выделяют следующие разделы:

1. Строение вещества – рассматривает агрегатные состояния вещества, виды межмолекулярных взаимодействий.

2. Химическая термодинамика – изучает энергетические расчеты химических реакций, химического равновесия и определяет условия самопроизвольного протекания химических реакций.

3. Химическая кинетика – это учение о скоростях и механизмах химических реакций, в том числе каталитических. В этом разделе изучаются обратимые реакции и химическое равновесие.

4. Фотохимия – устанавливает связь между поглощением световой энергии и химическими процессами.

5. Учение о растворах – изучает структуру и свойства растворов, реакции, протекающие в растворах, а также вопросы растворимости веществ.

6. Электрохимия – рассматривает электрохимические свойства растворов электролитов и электродные процессы.

7. Коллоидная химия – это химия поверхностных явлений и дисперсных (раздробленных) систем. Коллоидная химия занимает особое и очень важное место при исследовании биологических систем (почва, микроорганизмы, растения, животные, человек), обладающих высокоразвитыми поверхностями и содержащими частицы наноразмеров.

Раздел 1 СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

1.1 Агрегатные состояния вещества

Все вещества в зависимости от давления или температуры могут пребывать в следующих агрегатных состояниях:

- **твердое состояние:** силы межмолекулярного взаимодействия между частицами настолько велики, а их кинетическая энергия настолько мала, что частицы жестко закреплены в определенном положении пространства и могут совершать только колебательные движения. Поэтому твердые тела сохраняют свою форму и объем.
- **жидкое состояние:** по достижении температуры плавления кинетическая энергия частиц увеличивается, связи между ними рвутся, часть частиц находится на больших межмолекулярных расстояниях, они могут поступательно двигаться во всем объеме (этим обусловлена текучесть жидкостей). Другая часть частиц по-прежнему жестко удерживается силами межмолекулярного взаимодействия (этим обусловлена несжимаемость жидкостей). Поэтому жидкости сохраняют объем, но принимают форму сосуда, в котором находятся.
- **газообразное состояние:** по достижении температуры кипения частицы практически теряют способность к межмолекулярному взаимодействию, обладают большой кинетической энергией и могут свободно и хаотично передвигаться во всем объеме. Газы не имеют ни формы, ни объема.
- **плазма:** при температуре равной нескольким сотням тысяч Кельвинов атомы разрушаются и теряют свои электроны. Образуется смесь электронов и ядер. В этом неестественном для Земли агрегатном состоянии находятся все вещества внутри Солнца и других звезд.

Для жидкого и газообразного состояния помимо колебательных характерны вращательные и поступательные движения частиц. При этом в газах они гораздо интенсивнее. Для описания газообразного состояния было введено понятие *идеального газа* – совокупности материальных точек, обладающих массой и находящихся в непрерывном броуновском движении, но не взаимодействующих между собой.

Состояние идеального газа в термодинамике описывается *газовыми законами*, установленными экспериментально в XVII-XVIII в.в., представляющими собой соотношения между давлением (P), температурой (T) и объемом (V) для определенной массы газа.

- Закон Бойля и Мариотта описывает изотермический процесс ($T = \text{const}$): произведение давления на объем газа есть величина постоянная $PV = \text{const}$.
- Закон Шарля сформулирован для изобарного процесса ($P = \text{const}$): отношение объема газа к его температуре есть величина постоянная $V/T = \text{const}$.
- Закон Гей-Люссака справедлив для изохорного процесса ($V = \text{const}$): отношение давления газа к его температуре есть величина постоянная $P/T = \text{const}$.

Очевидно, что параметры P , V и T связаны между собой. Для 1 моля газа их соотношение представляет собой константу, называемую универсальной газовой постоянной R :

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

Для произвольного количества газа (n) соотношение параметров газа описывается уравнением Менделеева-Клапейрона, которое называют *уравнением состояния идеального газа*:

$$PV = nRT$$

Вещества посредством изменения давления и температуры можно переводить в разные агрегатные состояния. Например, при низких температурах вода находится в твердом состоянии (лед), при повышении температуры вода переходит в жидкое состояние, а при высоких температурах вода существует в газообразном состоянии (пар). Но не все вещества могут находиться во всех трех агрегатных состояниях. Например, при нагревании карбонаты металлов разлагаются:



Высокомолекулярные соединения, входящие в твердую часть биологических систем – белки, полисахариды, нельзя перевести в жидкое и газообразное состояние без изменения или разрушения их химической структуры.

1.2 Межмолекулярное взаимодействие

По современным представлениям между частицами вещества действуют силы электростатической природы. Различают два вида межмолекулярных сил взаимодействия:

- **силы отталкивания** проявляются на коротких расстояниях. Причина их появления – отталкивание между заполненными электронными оболочками атомов и между ядрами атомов. Силы отталкивания описываются формулой:

$$W_{отт} = b \cdot e^{-ar},$$

где r – расстояние между атомами;

a и b – константы, зависящие от химической природы взаимодействующих частиц.

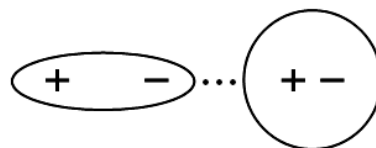
- **силы притяжения** проявляются на достаточно больших расстояниях и обусловлены такой синхронизацией движения электронов на заполненных орбиталях взаимодействующих атомов, когда они избегают друг друга.

Различают следующие виды притяжения частиц.

1. Диполь – дипольное (самый сильный вид притяжения) – это взаимодействие между полярными молекулами. В основе диполь-дипольного взаимодействия лежит **ориентационный эффект** (эффект Кьезома), заключающийся в электростатическом притяжении противоположно заряженных частей полярных молекул.

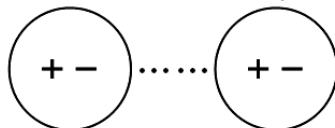


2. Постоянный диполь – наведенный диполь осуществляется между полярной и неполярной молекулой. Это притяжение обусловлено **индукционным эффектом** (эффект Дебая), который заключается во взаимодействии постоянного диполя одной молекулы и наведенного им диполя второй молекулы полярной или неполярной.



3. Дисперсионные взаимодействия (эффект Лондона) являются самыми слабыми по силе и возникают между неполяр-

ными молекулами. Их причина – мгновенная деформация электронного облака, создающая асимметрию зарядов на частицах. Дисперсионное взаимодействие имеет универсальный характер, оно существует между любыми молекулами.



Силы притяжения описываются формулой:

$$W_{\text{прит}} = \frac{d}{r^6},$$

где r – расстояние между атомами; d – константа, зависящая от химической природы взаимодействующих частиц.

Общая энергия системы определяется как сумма сил притяжения и отталкивания:

$$W_{\text{общ}} = W_{\text{отт}} + W_{\text{прит}}$$

$$W_{\text{общ}} = b \cdot e^{-ar} - \frac{d}{r^6}$$

В 30-х годах XX века немецкий физик Фриц Лондон рассчитал энергию взаимодействия между атомами гелия (рис. 1). Если атомы гелия находятся на близком расстоянии ($r < 2 \text{ \AA}^*$, рис.1), то в системе преобладают силы отталкивания. При межатомном расстоянии 3 \AA силы притяжения превалируют над силами отталкивания, а вся система находится в потенциальной яме.

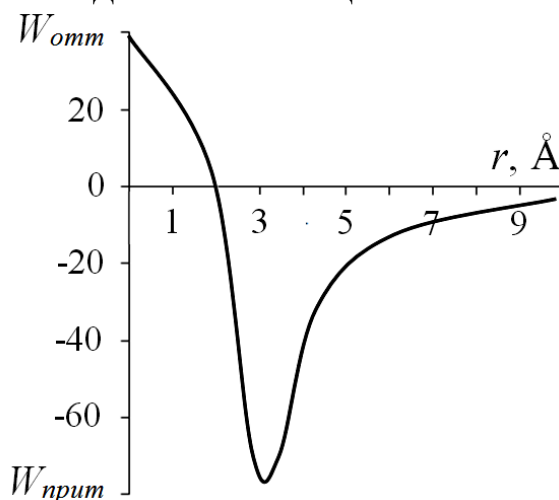


Рисунок 1. Зависимость энергии взаимодействия (W , Дж/моль) от расстояния (r , Å) между атомами гелия.

* Внесистемная единица измерения длины **ангстрем** $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$.

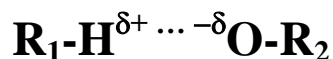
Поэтому атомы гелия, сблизившись, образуют твердое состояние вещества. При увеличении расстояния между атомами происходит переход вещества в жидкое, а затем газообразное состояние, при r более 10 \AA , когда силы притяжения стремятся к нулю. Температура кипения гелия составляет $4,6 \text{ К}$.

Аналогичная зависимость характерна и для других систем. Однако с повышением молекулярных масс частиц энергия притяжения становится выше (потенциальная яма становится глубже, а межатомные расстояния увеличиваются). Для системы Ar-Ar сила притяжения атомов, находящихся в потенциальной яме, достигает 1000 Дж/моль , $r = 4 \text{ \AA}$, а температура кипения 89 К . В случае многоатомных молекул углеводородов эти показатели увеличиваются, например, температура кипения гексана 342 К .

Общей закономерностью является то, что межмолекулярные взаимодействия тем сильнее, чем больше размеры частиц.

4. Ион-дипольные взаимодействия играют большую роль в растворах электролитов в полярных растворителях, при образовании достаточно стабильных образований ионов с полярными молекулами растворителя – сольватов или в случае воды гидратов. Взаимодействие носит электростатический характер с чертами донорно-акцепторной связи.

Водородная связь, возникающая в ассоциированных жидкостях, является специфическим видом межмолекулярного взаимодействия. Особенность ее заключается в том, что **водородная связь образуется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы ($R_1-H^{\delta+}$) и отрицательно поляризованным атомом другой молекулы ($R_2-O^{\delta-}$).**



Основной вклад в образование связи вносит электростатическое притяжение, но наряду с ним происходит делокализация электронного заряда от молекулы $R_2-O^{\delta-}$ к молекуле $R_1-H^{\delta+}$, что придает механизму формирования водородной связи донорно-акцепторный характер.

Важнейшим компонентом биологических систем является вода. Поэтому в качестве примера рассмотрим особенности ее агрегатных состояний.

Молекулы воды обладают способностью к образованию водородных связей. Водородные связи образуются по схеме, показанной на рис.2

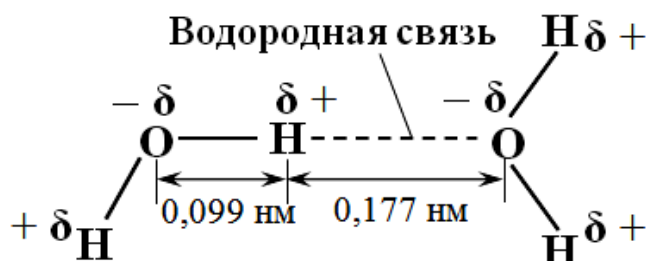


Рисунок 2. Схематическое изображение димера молекул воды.

Энергия водородных связей составляет около 20 кДж/моль. Способность молекул воды образовывать между собой водородные связи определяет существование ее в виде льда или жидкости. Каждая молекула воды имеет четыре связи с соседними молекулами, в результате чего образуется пространственная структура льда (рис. 3).

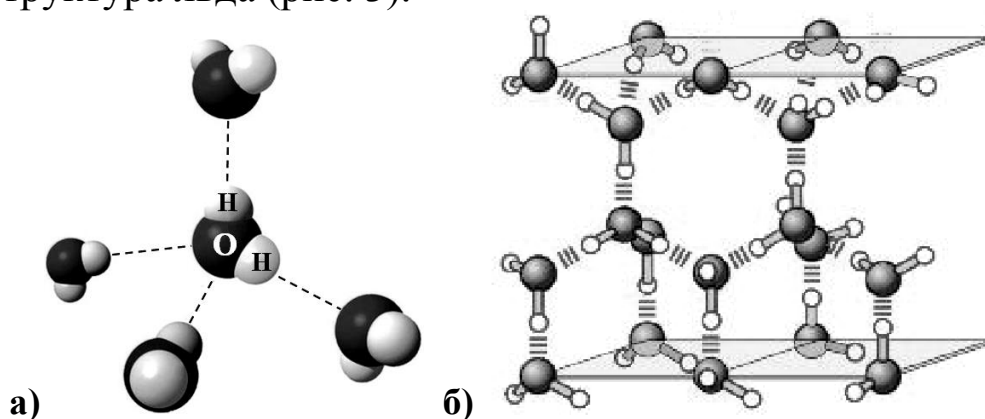


Рисунок 3. Ближайшие соседи (а) и взаимное расположение (б) молекул воды в структуре льда.

Благодаря прочности водородной связи молекулы воды в структуре льда способны совершать только колебательные движения.

При плавлении в структуре льда разрушается около 15% связей. В результате образуются так называемые кластеры, имеющие льдоподобную структуру (рис.4). Между кластерами происходит непрерывный процесс образования и разрушения водородных связей (“мерцание кластеров”). Водные кластеры способны совершать вращательные и поступательные движе-

ния. С повышением температуры все большее количество водородных связей разрушается, размер кластеров уменьшается и после достижения температуры кипения вода находится в газообразном состоянии в виде мономерных молекул.

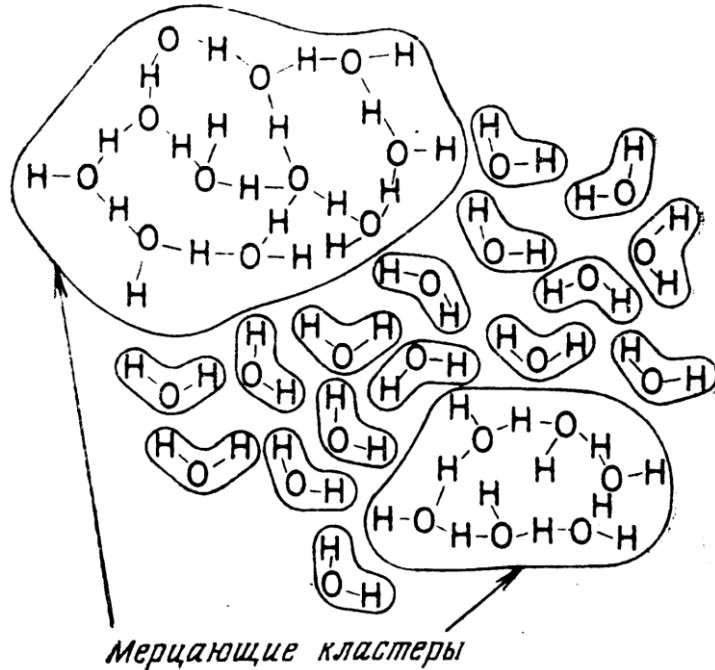


Рисунок 4. Кластерная модель воды по Немети и Шераге

Наличие водородных связей в структуре льда и жидкой воды определяет их температуры плавления (273 К) и кипения (373 К), гораздо более высокие, чем вещества с близкой к воде молекулярной массой. Например, температура плавления метана CH_4 (молекулярная масса 16 Да) составляет всего 91 К, а температура кипения 111 К.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

1. Предмет физической химии. Ее взаимосвязь с общеобразовательными и специальными дисциплинами. Разделы физической химии.
2. Агрегатные состояния вещества. Межмолекулярные взаимодействия, разновидности межмолекулярного притяжения.
3. Газообразное состояние вещества. Основные газовые законы для изотермического, изобарного и изохорного процессов, уравнение состояния идеального газа.
4. Особенности твердого и жидкого состояния вещества. Структура воды в различных агрегатных состояниях.

Раздел 2 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика изучает превращения различных видов энергии при химических реакциях, процессах растворения, испарения, кристаллизации, адсорбции и др., а также она исследует пределы и возможности самопроизвольного протекания химических процессов. Данный раздел физической химии тесно связан с основами современного производства, он позволяет не только предвидеть направление протекания химических реакций, рассчитать выход целевых продуктов, но и регулировать условия проведения технологических процессов в желаемом и наиболее благоприятном направлении.

1.1 Основные термодинамические понятия

В химической термодинамике используются следующие основные понятия.

Система – это тело или совокупность взаимодействующих тел, обособленных от внешней среды реальной или фиктивной границей.

Компонентом системы называется ее независимая составная часть, представленная веществом с постоянным составом. По числу компонентов различают системы:

- **простые** – химически однородные или однокомпонентные;
- **сложные** – химически неоднородные, многокомпонентные.

Например, в системе, состоящей из смеси инертных газов Ar, Ne и He, три компонента, так как они не реагируют между собой ни при каких условиях. Если же в системе проходит химическая реакция, например:



то в системе не три, а только два компонента, так как при взаимодействии двух из них концентрация третьего будет иметь строго определённое, но зависящее от стехиометрии реакции значение.

Фазой называется однородная часть системы с одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами, отделённая от других видимыми поверхностями раздела. Так, чистая вода или насыщенный раствор соли в сосуде образуют одну фа-

зу. Если же в системе содержится раствор над осадком, то система содержит две фазы. По фазовому составу различают следующие виды систем:

- **гомогенные** – физически однородные или однофазные;
- **гетерогенные** – физически неоднородные, многофазные.

Например, если в сосуде находится химически чистая вода, то его содержимое можно считать простой гомогенной системой. Если же в этой воде растворено небольшое количество соли, то полученный раствор будет уже сложной гомогенной системой. Если же в сосуд поместить такое количество соли, что образуется её насыщенный раствор и часть соли не растворится, то такая система будет сложной гетерогенной системой.

При протекании различных процессов система и окружающая среда могут обмениваться массой и энергией. В термодинамике все системы делятся на три вида:

- **открытые** системы способны обмениваться с внешней средой и энергией, и веществом;
- **закрытые** системы обмениваются с внешней средой только энергией, но не веществом;
- **изолированные** системы – обмен ни веществом, ни энергией с окружающей средой невозможен.

Для обозначения обмена энергией между системой и внешней средой используются знаки «+» и «-». Количество энергии, полученное системой, обозначается знаком «+», а отданное – знаком «-».

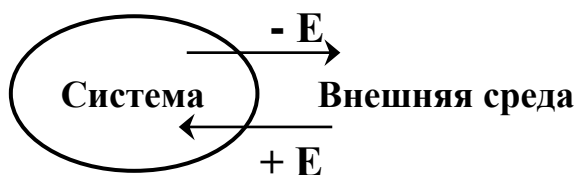


Рисунок 5. Обмен энергией (E) между системой и внешней средой

Следует отметить, что в некоторых разделах физики и химии (например, в термохимии) обмен системы с окружающей средой рассматривается с точки зрения внешней среды и знак количества обмененной энергии или массы меняется на обратный.

Описание состояния системы и протекающих в ней процессов проводят с использованием параметров состояния и функций состояния системы.

Параметры состояния – это независимые свойства системы, поддающиеся измерению и характеризующие ее состояние. Например, температура, давление, объем, концентрация и т.д.

Выделяют два типа параметров:

экстенсивные параметры пропорциональны массе системы и обладают свойством аддитивности (масса, количество вещества, объем и т.д.).

интенсивные параметры не зависят от массы системы, их величины не аддитивны (температура, давление, концентрация вещества и т.д.).

Интенсивные параметры могут принимать разные значения в разных частях системы без изменения массы системы. Например, при диффузии концентрация вещества в отдельных частях системы меняется, хотя количество вещества – экстенсивный параметр – в целом остается постоянным. В свою очередь количество вещества в системе может измениться только при изменении всей массы системы.

Для описания системы не обязательно знание всех параметров, так как они связаны между собой соответствующими уравнениями.

Состояние системы – это совокупность параметров, характеризующих систему в данный момент времени.

Термодинамическая система может находиться в:

равновесном состоянии, если значения параметров в любой точке системы остаются фиксированными во времени.

неравновесном состоянии, если параметры системы изменяются при отсутствии внешнего воздействия.

В состоянии термодинамического равновесия в системе прекращаются все направленные процессы.

В неравновесном состоянии происходит направленный переход системы из одного состояния в другое.

Смещение равновесия системы может быть достигнуто внешним воздействием (изменение одного или более параметров). В этом случае говорят о *термодинамическом процессе* перехода системы из одного состояния в другое. Если такой переход осуществляется бесконечно медленно через ряд промежуточных равновесных состояний сначала в прямом, а потом через те же равновесные состояния в обратном направлении, то такое

превращение называется **обратимым**. Это идеальный случай, при котором система все время находится в равновесном состоянии, несмотря на протекающий процесс. Реальные системы, в том числе природные, переходят из одного состояния равновесия в другое достаточно быстро, и такие превращения называются **необратимыми**. Необратимые процессы идут обычно *самопроизвольно* в одном направлении – в сторону установления равновесия. Одной из задач химической термодинамики является установление направленности самопроизвольно протекающих процессов и определение условий для смещения равновесий в нужном направлении. Для этого используют различные математические функции, которые однозначно характеризуют изменение параметров системы, при ее переходе из одного состояния в другое.

Функция состояния системы. Функция F параметров (P, V, T, \dots) является функцией состояния, если значение этой функции зависит только от параметров состояния и не зависит от процесса перехода из одного состояния в другое.

Рассмотрим систему, состоящую из тела массой m (рис. 6).

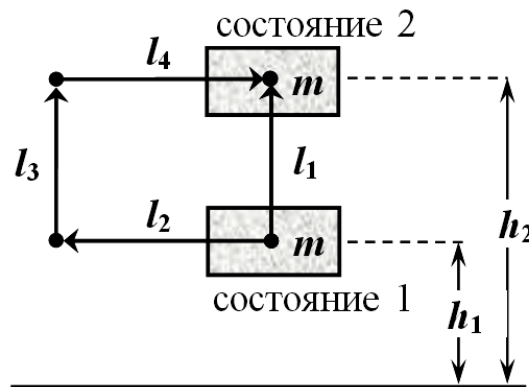


Рисунок 6. Переход тела массой m из состояния 1 в состояние 2

Пусть это тело находится над определённой поверхностью на высоте h_1 . Потенциальная энергия этой системы E_1 в состоянии 1 будет равна $E_1 = mgh_1 + k$, где k – постоянная, g – ускорение свободного падения. После передвижения тела на высоту h_2 (состояние 2) потенциальная энергия системы E_2 будет равна $E_2 = mgh_2 + k$. Разность этих энергий составляет $E_2 - E_1 = mg(h_2 - h_1)$, она не зависит от пути перемещения тела из состояния 1 в состояние 2, следовательно, потенциальная энергия является функцией состояния системы.

С другой стороны, перемещение тела (рис.6) из одного состояния в другое требует совершения работы. Если это перемещение идёт по пути l_1 , то работа A_1 будет равна

$$A_1 = F \cdot l_1,$$

где F – сила преодоления гравитации, l_1 – расстояние. Если же перемещение идёт по пути $(l_2 + l_3 + l_4)$, то работа A_2 равна:

$$A_2 = F \cdot l_3 + F_2 \cdot (l_2 + l_4),$$

где F_2 – сила трения. Работа, совершенная по пути 1, и работа, соответствующая пути 2, не равны $A_1 \neq A_2$. Следовательно, механическая работа зависит от пути процесса и не является функцией состояния системы.

Функцией состояния системы является также произведение давления газа на объём $P \cdot V$. Значение функции PV в этом случае не зависит от процесса перехода сферы (рис.7) из состояния 1 в состояние 2, осуществляемого стадиями сжатия и расширения.

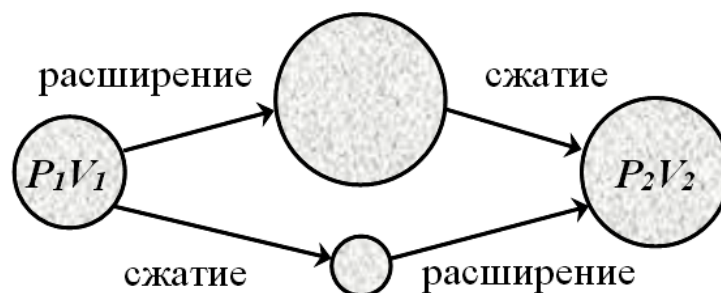


Рисунок 7. Переход сферы, заполненной газом, из состояния 1 в состояние 2

Существует много различных термодинамических функций, характеризующих состояние системы. Наиболее часто используются: внутренняя энергия системы (U), энтальпия (H), энтропия (S), свободная энергия Гиббса (G) и др..

1.2 Первый закон термодинамики. Законы термохимии

Первый закон термодинамики является следствием закона сохранения энергии: **в замкнутой системе сумма всех видов энергии постоянна, она не теряется и не создается вновь**. Из форм энергии, которые могут переходить одна в другую в строго эквивалентных соотношениях, термодинамика рассматривает только две – теплоту и работу. Первый закон термодинамики

кроме этих видов энергии использует понятие **внутренней энергии системы**.

Любая термодинамическая система обладает определённым запасом энергии, включающим потенциальную и кинетическую энергию молекул, атомов, ядер, электронов, энергию поступательного, вращательного и колебательного движения молекул, а также энергию притяжения и отталкивания между частицами.

Полная внутренняя энергия зависит от физического состояния вещества и не зависит от способа образования этого состояния, а следовательно, является функцией состояния. Внутренняя энергия 1 моля воды при 20 °С будет одной и той же, получена ли она нагреванием от 10° до 20° или охлаждением от 50° до 20°.

Определить абсолютную величину внутренней энергии невозможно, однако её изменение можно измерить по величинам параметров при переходе системы из одного состояния в другое. Представления об изменении внутренней энергии системы при получении ею теплоты положены в основу первого закона (начала) термодинамики. Одной из формулировок первого закона термодинамики является положение:

Подведенное к системе тепло Q идет на увеличение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ и совершение системной работы A : $Q = \Delta U + A$.

Природные процессы, как правило, протекают в изобарных условиях (при относительно постоянном атмосферном давлении). Из общей термодинамики известно, что в изобарном процессе работа газа против внешнего давления равна произведению давления газа на изменение объема $A = P(V_2 - V_1)$. Обозначив количество тепла, полученное системой в изобарном процессе через Q_p (индекс « p » означает постоянное давление) и, подставив эти величины в выражение первого закона термодинамики, получим:

$$Q_p = \Delta U + P(V_2 - V_1)$$

Заменив ΔU на $U_2 - U_1$, после преобразований получим:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Правая часть уравнения представляет собой разность двух функций состояния системы (суммы в скобках $U + PV$ являются функциями состояния так же, как каждое из слагаемых). Функция $U + PV$ обозначается буквой H и называется **энтальпией** системы. Таким образом,

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Тепловая энергия перехода системы из одного состояния в другое при постоянном давлении равна изменению энтальпии. Энтальпию системы называют **тепловой функцией системы** или **теплосодержанием**. Если эта величина положительна $\Delta H > 0$, то тепло переходит из внешней среды в систему. В этом случае при протекании химической реакции говорят, что она **эндотермическая** («эндо» – внутрь). Если же $\Delta H < 0$, то тепло из системы переходит во внешнюю среду и такой процесс называется **экзотермическим** («экзо» – наружу).

По величине ΔH определяется величина, называемая тепловым эффектом. **Тепловой эффект – это количество выделенного или поглощенного тепла при той или иной химической реакции.** В соответствии с типами химических процессов различают теплоты образования, разложения, растворения, нейтрализации, сгорания и т.д., величины которых приводятся в специальных таблицах. Теплоту образования вещества из простых веществ в стандартных условиях (давление 101,3 кПа и температура 298 К) обозначают ΔH_f° *.

Закономерности, определяющие движение тепловой энергии в химических процессах, изложены в двух законах термохимии. В 1770 г. Лапласом и Лавуазье сформулирован **первый закон термохимии:**

Количество тепла, необходимое для разложения сложного вещества на простые, равно количеству тепла, выделяющемуся при его образовании из простых веществ. Например, для газообразных компонентов:



* знак «°» указывает на стандартные условия, а индекс f означает *formation* (образование)

В 1840 г. Гесс установил **второй закон термохимии** (закон Гесса).

Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути по которому она протекает.

Закон Гесса является частным случаем первого начала термодинамики применительно к реакциям в изобарных условиях. Приведем пример: окисление углерода кислородом может происходить двумя путями (рис.8), либо непосредственно при значительном избытке кислорода с тепловым эффектом ΔH_1 , либо при его недостатке в две последовательные стадии вначале до оксида углерода (II) (ΔH_2), а затем до оксида углерода (IV) (ΔH_3).

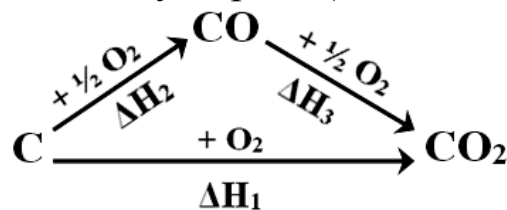


Рисунок 8. Пути образования CO_2 окислением углерода.

Согласно закону Гесса $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$. Закон Гесса позволяет определять тепловые эффекты реакций, которые трудно реализуемы или не проходят до конца и без побочных явлений.

Реакция $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ сопровождается частичным окислением углерода до CO . Поэтому зная справочные величины энтальпий образования ΔH_1 и ΔH_2 можно без экспериментальных данных вычислить энтальпию превращения CO в CO_2 :

$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ по уравнению $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$. Справочные данные: $\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -110,5$, $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,5$ кДж/моль.

$$\Delta H_3 = -2 \cdot 393,5 - (-2 \cdot 110,5) = -283 \text{ (кДж/моль)}.$$

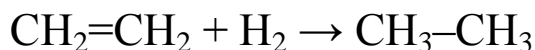
В общем виде закон Гесса для стандартных энтальпий образования записывается так:

$$\Delta H_{\text{реакции}}^\circ = \sum n_i \Delta H_{fi}^\circ (\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta H_{fi}^\circ (\text{реагентов}),$$

где n_i – стехиометрический коэффициент i -го вещества в уравнении реакции.

Тепловые эффекты могут быть рассчитаны как по стандартным величинам энтальпий образования, так и энтальпий разложения продуктов и реагентов, а также по энергиям разрыва (образования) химических связей.

Химическая реакция – это процесс разрыва одних связей и образования других. Для разрыва связей необходимы затраты энергии, которая должна поступать из внешней среды. Поэтому разрыв связей – это эндотермический процесс. Образование связей, наоборот, экзотермический процесс, который сопровождается уменьшением энтальпии системы и отдачей энергии во внешнюю среду. Знание величины и знака изменения энтальпии важно для проведения расчетов химических процессов. Определив, какие связи рвутся в реагентах, а какие образуются в продуктах реакции и взяв значения энергий связи (E_{298}) из таблиц, можно рассчитать $\Delta H_{реакции}$ для 298 К. Например, рассчитаем ΔH для реакции:



Примем, что в этилене разрывается двойная связь, а в молекуле водорода связь Н–Н. При этом в этане образуется связь С–С и две связи С–Н. Тогда в соответствии с законом Гесса:

$$\Delta H_{реакции} = (E_{\text{C-C}} + 2 \cdot E_{\text{C-H}}) - (E_{\text{C=C}} + E_{\text{H-H}})$$

Используем справочные данные для 298 К: $E_{\text{C-C}} = 262,3$, $E_{\text{C=C}} = 423,2$, $E_{\text{C-H}} = 358,0$, $E_{\text{H-H}} = 435,9$ кДж/моль.

В результате имеем $\Delta H_{реакции} = 119,2$ кДж/моль > 0 . Значит данная реакция эндотермическая.

1.3 Второй закон термодинамики. Принцип минимума свободной энергии

Первое начало термодинамики рассматривает энергетические превращения в химической системе, считая их равновероятными. В действительности, процессы, протекающие в природе, самопроизвольно происходят в определенном направлении. Например, предмет, обладающий массой, под действием силы тяжести падает всегда вниз, газ не может самопроизвольно сжиматься. Кроме того, самопроизвольные процессы могут сопровождаться разными тепловыми эффектами. Например, растворение серной кислоты в воде сопровождается экзотермическим эффектом, а растворение в воде хлорида калия – эндотермическим. Поэтому первый закон термодинамики не может определить направление самопроизвольного процесса.

Все процессы (обратимые и необратимые) можно разделить на две группы:

- **самопроизвольные**, протекающие сами собой без подвода энергии в систему извне,
- **несамопроизвольные**, для протекания которых необходимо сообщить системе теплоту или совершить эквивалентное энергетическому изменению количество работы.

Для выявления направленности химического процесса немецким физиком Р. Клаузиусом при разработке второго закона термодинамики в 1865 г. была введена величина, выражающая отношение изменения теплоты к температуре системы, которая была названа **энтропией (S)** («энтропия» - по-гречески «превращение»). Рассмотрим изолированную систему из двух тел с разной температурой. Самопроизвольно теплота будет переходить от нагретого тела к холодному. В соответствии с первым законом термодинамики полученная теплота расходуется на совершение работы и изменение внутренней энергии, поэтому вся теплота не может быть полностью превращена в работу, часть ее необратимо рассеивается в системе. При этом по мере осуществления теплообмена разность температур между частями системы снижается, а количество энергии, которую невозможно превратить в работу, возрастает. Согласно этим представлениям **энтропия – это функция состояния системы, определяющая меру необратимого рассеивания энергии**. При осуществлении обратимого превращения при постоянной температуре изменение энтропии ΔS равно:

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{обр}}{T},$$

а в случае необратимого процесса:

$$\Delta S > \frac{\delta Q_{необр}}{T}.$$

Второй закон термодинамики можно сформулировать так:

Для обратимого процесса энтропия системы постоянна, а для необратимого – возрастает. Энтропия изолированной системы в самопроизвольном процессе не может уменьшаться.

Для уточнения физического смысла энтропии рассмотрим процесс плавления льда. Этот процесс протекает в изотермических условиях при $T = 273$ К. При плавлении льда часть водородных связей, образующих его структуру, разрывается, упорядоченность нарушается, и в системе образуется определенное количество водных кластеров. Теплота плавления льда составляет 6000 Дж/моль, вычислим изменение энтропии:

$$\Delta S = \frac{6000}{273} = 22,0 \frac{\text{Дж}}{\text{моль К}} \quad (\Delta S > 0).$$

Следовательно, процесс плавления приводит к возрастанию энтропии системы. Обратный процесс – замерзание воды идет с упорядочиванием структуры, образованием новых водородных связей, а следовательно, с уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$). Таким образом, величина энтропии системы указывает на степень ее упорядоченности. Чем больше значение энтропии, тем менее упорядочена система.

Физический смысл энтропии хорошо демонстрирует статистический подход к ее интерпретации, предложенный в 1877 г. Больцманом. Согласно представлениям статистической термодинамики состоянию системы, которое характеризуется определенными макроскопическими параметрами (P, V, T), может соответствовать большое число микроскопических состояний, отражающих поведение частиц системы. Чем больше частиц и вариантов их поведения, тем больше число микроскопических состояний. Больцман показал, что **энтропия системы есть функция числа состояний системы**. Изменение энтропии ΔS характеризуется изменением числа состояний системы W :

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1},$$

где k – постоянная Больцмана, 1 и 2 – состояния системы. Если число состояний в процессе реакции увеличивается ($W_2 > W_1$), то энтропия системы возрастает, если же наоборот, то $\Delta S < 0$ и энтропия уменьшается.

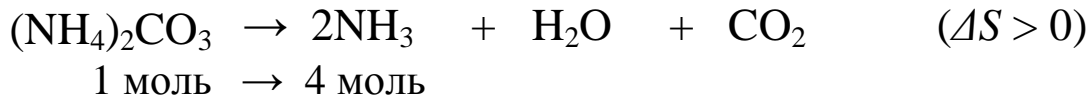
Формулировка второго начала термодинамики со статистической точки зрения:

Изолированная система стремится достигнуть наиболее вероятного макроскопического состояния, которому

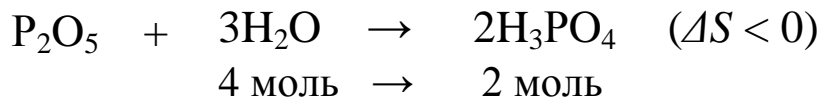
соответствует наибольшее число микроскопических состояний.

Другими словами, чем больше беспорядок, тем выше энтропия системы и выше вероятность протекания самопроизвольного процесса.

Примером увеличения энтропии системы могут служить реакции разложения, например, карбоната аммония



Наоборот, реакции соединения вызывают повышение упорядоченности системы. Например, в реакции образования фосфорной кислоты:



Повышение упорядоченности химической системы возможно в замкнутых или открытых системах при протекании несамопроизвольных процессов.

Объединение первого и второго законов термодинамики позволило сформулировать **критерий самопроизвольного протекания химических процессов**. Рассмотрим систему, в которой осуществляется изобарно-изотермический процесс ($P, T = \text{const}$) (табл. 1).

Таблица 1. Связь изменения свободной энергии системы (ΔG) с изменениями энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) в обратимом и необратимом процессах

Обратимый процесс	Необратимый процесс
$\Delta S = \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T}$	$\Delta S > \frac{\delta Q_{\text{необр.}}}{T}$
$\delta Q_{\text{обр.}} = Q_P = \Delta H$	$\delta Q_{\text{необр.}} = Q_P = \Delta H$
$T\Delta S = \Delta H$	$T\Delta S > \Delta H$
$\Delta H - T\Delta S = 0$	$\Delta H - T\Delta S < 0$
$\Delta G = 0$	$\Delta G < 0$

Так как H и S – функции состояния системы, то G , называемая **свободной энергией системы** или **энергией Гиббса** и равная $G = H - TS$, также является функцией состояния. **Энергию Гибб-**

са можно рассматривать как полную химическую энергию системы, которая меняется в ходе химической реакции.

В изобарно-изотермических условиях изменение свободной энергии Гиббса ΔG определяется соотношением двух факторов: *энтальпийного* ΔH , отражающего изменение энергосодержания системы, и *энтропийного* $T\Delta S$, характеризующего степень беспорядка в системе вследствие роста её энтропии.

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

Учтя данные таблицы 1, получим для обратимого процесса $\Delta G = 0$, а для необратимого $\Delta G < 0$.

По величине свободной энергии системы можно установить, является ли самопроизвольным данный конкретный процесс или нет. Это определяется так называемым **принципом минимума свободной энергии: система всегда стремится к состоянию равновесия $\Delta G = 0$** . Когда система находится в равновесии, то её свободная энергия минимальна. **Самопроизвольно необратимо протекает процесс при условии $\Delta G < 0$** . Если же $\Delta G > 0$, то химический процесс в данных условиях не осуществляется.

Величину изменения энергии Гиббса для реакции при данной температуре можно рассчитать, пользуясь таблицами физико-химических величин, включёнными в соответствующие справочники. Свободная энергия Гиббса и энтропия являются функциями состояния процесса и не зависят от пути процесса. Изменение свободной энергии ΔG или энтропии ΔS можно вычислить по разности конечного и начального состояния системы. Для сравнения значений термодинамических величин и упрощения вычислений справочные данные приводят в расчете на 1 моль вещества для стандартных условий и вводят обозначения: ΔG_f° – стандартное изменение энергии Гиббса для реакции образования соединения из простых веществ, кДж/моль; S° – стандартная энтропия вещества, Дж/(моль·К).

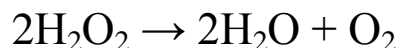
В зависимости от характера изменения функций H и S все химические процессы делятся на четыре группы:

- 1 – экзотермические, идущие с повышением энтропии;
- 2 – эндотермические, идущие с понижением энтропии;

3 – экзотермические, идущие с понижением энтропии;

4 – эндотермические, идущие с повышением энтропии

В качестве примера реакций *первого типа* рассмотрим процесс разложения пероксида водорода при 25°C (298 К):



Из справочных данных можно вычислить:

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{O}_2) + 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}_2) = 205 + 139,9 - 211,7 = 133,2$$

Дж/(моль·К),

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H^\circ_f(\text{H}_2\text{O}_2) = -571,2 + 374,8 = -196,4$$

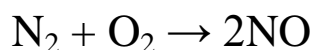
кДж/моль.

$\Delta S > 0$, $\Delta H < 0$ – экзотермическая реакция.

Тогда: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -196,4 - 298 \cdot 0,1332 = -156,7$ кДж/моль

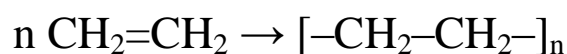
Так как $\Delta G < 0$, то процесс в данных условиях протекает самопроизвольно.

Ко *второму типу реакций* относится, например, реакция образования оксида азота (IV):



При 298 К и атмосферном давлении эта реакция не идет. Азот и кислород, входящие в состав воздуха не реагируют между собой с образованием NO. Однако при грозе под действием молнии ($\Delta H > 0$) процесс протекает интенсивно, энтропия системы возрастает ($\Delta S > 0$) и образуется продукт реакции.

Типичным примером *третьего типа реакций* является реакция полимеризации этилена.



При протекании этой реакции число частиц снижается ($\Delta S < 0$), так как из частиц мономера образуются более крупные полимерные молекулы, а процесс проходит с выделением тепла ($\Delta H < 0$) вследствие того, что разрываются более слабые π -связи и образуются более сильные σ -связи. При этом температуру, при которой процесс идет самопроизвольно, можно определить, сопоставив по модулю ΔH и $T\Delta S$. Условие $\Delta G < 0$ соблюдается при $|\Delta H| > |T\Delta S|$, что определяет низкую температуру процесса.

Четвертый тип реакций – обратный третьему типу – например, реакции разложения полимера. При этом $\Delta G < 0$ со-

блюдается при $|\Delta H| < |T\Delta S|$, т.е. реакция проходит при высокой температуре. К третьему типу реакций, как правило, относятся реакции присоединения, в частности синтеза высокомолекулярных соединений, а к четвертому – реакции разложения веществ.

Использование критериев необратимости равновесия, а также данных об изменении энтропии и энтальпии позволяет рассчитать условия самопроизвольного протекания любого процесса. Для большинства реакций, протекающих в природных условиях при атмосферном давлении и обычной температуре, выполняется условие $|\Delta H| < |T\Delta S|$, а следовательно, $\Delta G < 0$. В этих условиях в основном самопроизвольно протекают экзотермические реакции и крайне редко – эндотермические.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ПО ТЕМЕ

1. Дайте определение понятию «химическая система». Приведите способы классификации систем.
2. Дайте определение понятиям «параметры состояния» и «функция состояния системы». Назовите типы параметров состояния и приведите примеры функций состояния.
3. Внутренняя энергия системы и первое начало термодинамики. Дайте определения понятиям «тепловой эффект реакции» и «энтальпия».
4. Тепловой эффект химических реакций в условиях постоянства давления и температуры. Законы термохимии.
5. Второе начало термодинамики. Приведите два определения для понятия «энтропия» - с тепловой и статистической точек зрения.
6. Сформулируйте принцип минимума свободной энергии и условие самопроизвольного протекания химических процессов. Назовите группы химических процессов в зависимости от соотношения энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$) факторов.
7. Используя табличные данные (см. приложение табл. 2) для ΔH_f° веществ вычислите ΔH° реакции для взаимодействия:
 $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$. Является ли данная реакция экзотермической или эндотермической?
8. Используя табличные данные (см. приложение табл. 2) термодинамических свойств веществ вычислите ΔG° реакции при 298 К для взаимодействия $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{HCl}_{(г)}$. Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при атмосферном давлении и температуре 398 К?

9. Используя табличные данные энергий связи (см. приложение табл.1) вычислите тепловой эффект ΔH° реакции: $\text{HC}\equiv\text{CH}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CH}_3\text{-CHO}_{(г)}$. Является ли данная реакция экзотермической или эндотермической?
10. Сравнив значения ΔG°_f из таблицы 2 в приложении сделайте вывод о наиболее вероятной направленности процессов при 298 К:
- а) $\text{C}(\text{графит}) \leftrightarrow \text{C}(\text{алмаз})$, б) $\text{SiO}_2(\text{кр}) \leftrightarrow \text{SiO}_2(\text{стекл.})$

Раздел 3 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика – это учение о скоростях и механизмах химических реакций. Химические превращения проходят с различной скоростью расходования реагентов и образования продуктов реакции. Ионные реакции протекают практически мгновенно, в то время как процессы с участием органических соединений идут гораздо медленнее. Поэтому вопрос о скорости является важнейшим в химической технологии.

3.1 Понятие скорости химической реакции

Скоростью химической реакции называется изменение концентрации реагирующих (или образующихся) веществ в единицу времени. Зависимость концентрации веществ в реакционной смеси от времени процесса описывается кривыми, показанными на рис. 9.

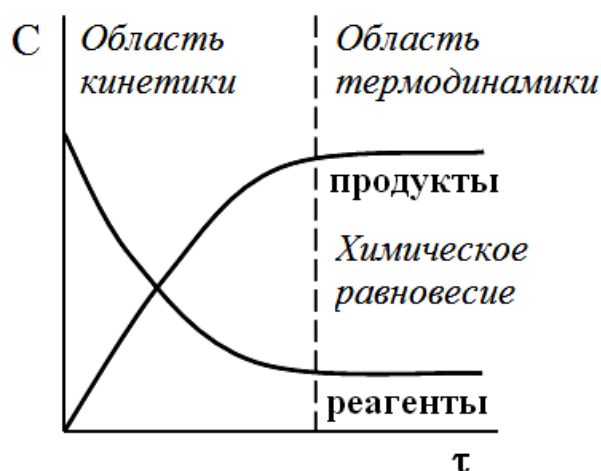


Рисунок 9. Зависимость концентрации веществ (C) от времени (τ) для обратимой химической реакции

В химическом процессе реагенты расходуются, а концентрация продуктов реакции увеличивается. Это продолжается до наступления состояния равновесия, когда концентрации веществ в реакционной смеси не зависят от времени. Состояние системы в этих условиях определяется законами термодинамики. В области, когда не достигнуто равновесное состояние системы, процесс описывается законами химической кинетики.

Точно определить **среднюю скорость реакции** в данном интервале времени и при определенной температуре можно по

изменению концентрации одного из реагентов или одного из продуктов реакции за единицу времени. Исходя из определения скорости химической реакции v :

$$v = \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}$$

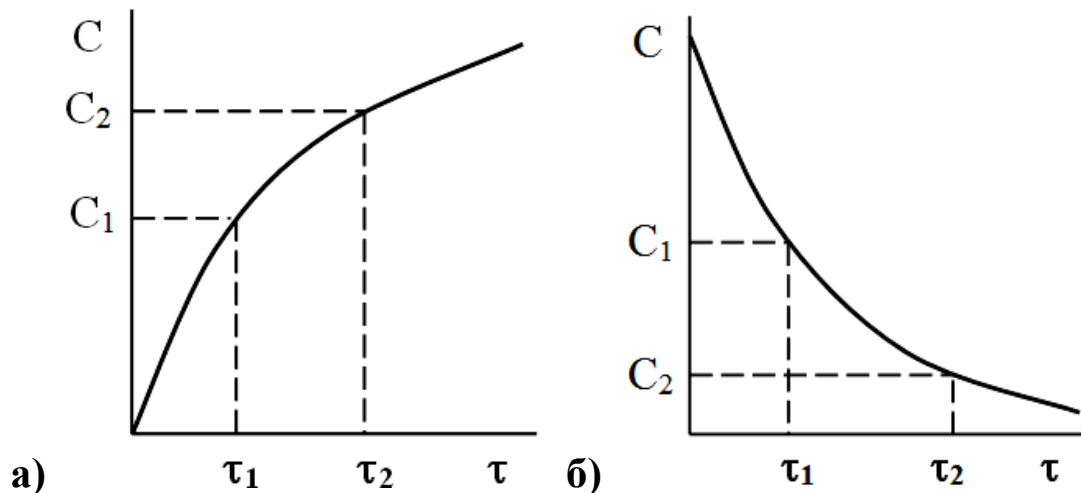


Рисунок 10. Изменение концентрации (C) продукта (а) и реагента (б) реакции в зависимости от времени (τ).

Из рис. 10 видно, что в начале протекания реакции концентрация веществ меняется быстро, а затем скорость реакции замедляется. Это значит, что в каждом интервале $\Delta \tau$ значение средней скорости реакции будет иметь разные значения. Чем меньше $\Delta \tau$, тем меньше средняя скорость реакции отличается от истинной (мгновенной) скорости в данный момент времени.

Значение **мгновенной скорости реакции** может быть вычислено как предел, к которому стремится средняя скорость при $\Delta \tau \rightarrow 0$, т.е. как первая производная от концентрации по времени.

$$v = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \left[\frac{\Delta C}{\Delta \tau} \right]_{\text{при } \Delta \tau \rightarrow 0} = \frac{dC}{d\tau}$$

Скорость реакции экспериментально определяют измеряя концентрацию продукта или реагента в определенное время от начала процесса. Так как концентрация реагентов в процессе снижается, в этом случае dC имеет отрицательный знак.

На скорость химической реакции влияют **природа реагирующих веществ, их концентрация (давление газов), температура**. Регулирование скорости можно осуществлять также

введением специальных веществ – **катализаторов**, способных либо увеличивать, либо уменьшать ее. В случае гетерогенных процессов большое влияние на скорость реакции оказывает **площадь поверхности раздела взаимодействующих фаз**. Поскольку учесть этот фактор практически невозможно значение скорости гетерогенной реакции нормируют относительно начального состояния поверхности раздела фаз, приравнивая концентрацию твердой фазы к единице.

3.2 Концентрация реагирующих веществ

В 1864-1867 гг. К.Гульдберг и П.Вааге на основе анализа экспериментальных данных установили закон действующих масс:

Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для взаимодействия произвольных веществ А и В, которое описывается уравнением реакции с коэффициентами а и b

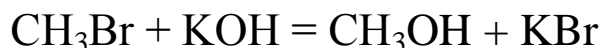


закон действующих масс можно записать так:

$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B),$$

где k – константа скорости химической реакции. Константа скорости численно равна скорости реакции, если концентрации всех реагентов равны 1 моль/л, и зависит от природы реагирующих веществ, температуры и присутствия катализатора.

Порядок реакции. Рассмотрим реакцию:



Для этой реакции экспериментально установлено, что при постоянной концентрации гидроксида калия увеличение концентрации бромметана вызывает прямо пропорциональное повышение концентрации продукта KBr, а при постоянной концентрации CH_3Br , увеличение концентрации KOH также вызывает аналогичный рост содержания бромида калия. Следовательно, согласно закону действующих масс можно записать:

$$v_1 = k_1 \cdot c(\text{CH}_3\text{Br}), \quad v_2 = k_2 \cdot c(\text{KOH}).$$

Это так называемые парциальные скорости реакции по каждому из реагентов. Величины k_1 и k_2 называются константами скоростей и зависят при определенной температуре от природы реагирующего вещества. Показатели степени при концентрациях в каждом уравнении равны единице и поэтому принято считать величины этих показателей порядком реакции, т.е. по каждому из реагентов эта реакция первого порядка. Однако на общую скорость реакции влияют оба вещества. При этом общая скорость реакции v будет равна произведению парциальных скоростей:

$$v = k_1 \cdot c(\text{CH}_3\text{Br}) \cdot k_2 \cdot c(\text{KOH}) = k \cdot c(\text{CH}_3\text{Br}) \cdot c(\text{KOH}),$$

где k – константа скорости химической реакции. Сложив показатели степени при концентрациях, получим два, т.е. в целом эта реакция второго порядка.

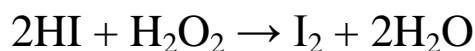
Общий порядок реакции равен сумме парциальных порядков реакции по различным реагентам. Порядок реакции определяется только из экспериментальных данных и может не зависеть от коэффициентов в соответствующих уравнениях реакции. Для реакций разложения чаще всего характерен первый порядок, для реакций обмена и присоединения – второй. Однако бывают реакции дробного и даже нулевого порядка.

Механизм реакций. Некоторые реакции протекают в одну стадию, по простому механизму, и называются «**элементарными процессами**». Другие включают две или несколько стадий и являются «**сложными процессами**».

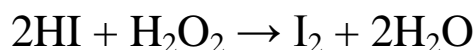
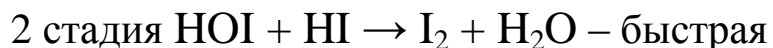
В элементарном процессе могут участвовать одна, две, реже три молекулы. Вероятность же одновременного столкновения более трех молекул практически равна нулю. Элементарные процессы с участием одной, двух или трех молекул называются соответственно моно-, ди- и тримолекулярными. Например, реакция радиоактивного распада радия ${}_{88}\text{Ra}^{226} \rightarrow {}_{86}\text{Rn}^{222} + {}_2\text{He}^4$ является мономолекулярной, а приведенная выше реакция бромметана с гидроксидом калия димолекулярной.

Для элементарного процесса порядок реакции и молекулярность совпадают.

Примером сложного процесса является реакция



В этом взаимодействии участвуют три молекулы реагентов и казалось бы, она должна быть тримолекулярной и третьего порядка. Однако экспериментально установлено, что она является реакцией второго порядка и проходит в две стадии:



При этом общая скорость реакции определяется скоростью медленной реакции, которая называется **лимитирующей** или **контролирующей** стадией сложного процесса. При этом скорость второй стадии так велика, что не поддается экспериментальному определению.

Таким образом, если реакция протекает в одну стадию, то ее порядок равен молекулярности, а если несколько стадий, то порядок определяется скоростью самого медленного элементарного процесса. К сложным реакциям относятся последовательные (как в приведенном примере), параллельные, сопряженные, обратимые, цепные реакции.

В природных биологических системах наряду с процессами синтеза проходят реакции разложения. Это процессы диссимиляции в животных и растительных организмах, гниение органических остатков, дегумификация почв и т.п. К сложным процессам относятся также реакции радиоактивного распада. Такие реакции в части своих стадий подчиняются закономерностям, характерным для реакций первого порядка.

Рассмотрим, как влияет концентрация реагентов на скорость реакции первого порядка. Скорость изменения концентрации реагентов для реакции первого порядка равна

$$v = -\frac{dc}{d\tau}$$

и пропорциональна концентрации в первой степени $v = kc$. Приравняем правые части этих уравнений:

$$-\frac{dc}{d\tau} = kc$$

После преобразований и интегрирования в пределах $c_0 - c_\tau$ и $0 - \tau$ получим

$$c = c_0 \cdot e^{-k\tau}$$

Это уравнение показывает, что убыль концентрации в процессе происходит не линейно, а по экспоненте (рис.10б). Определив экспериментально величины концентрации и времени, можно рассчитать константу скорости данной реакции

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}$$

Очень важной характеристикой реакции первого порядка является **период полураспада** – время, за которое исходная концентрация вещества уменьшается в два раза. После преобразования предыдущего уравнения и используя величину $\ln 2$, получим

$$\tau_{0,5} = \frac{0,6932}{k},$$

где $\tau_{0,5}$ – период полураспада. Как видно, период полураспада не зависит от концентрации веществ, а зависит только от константы скорости. Например, при хранении растительной продукции за время $\tau_{0,5}$ разложится половина, независимо от того, сколько ее было положено на хранение. Другим примером является оценка радиоактивного заражения экосистем. После аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 г. в окружающую среду был выброшен ряд радиоактивных изотопов, в том числе I^{131} и Cs^{127} . Период полураспада I^{131} равен 8,08 суток, а Cs^{127} 26,6 года. Расчет по приведенным уравнениям показывает, что в настоящее время (2016 г.) отношение содержания I^{131} к исходному в районе ЧАЭС составляет 10^{-272} , т.е. ничтожно мало. Содержание же Cs^{127} составляет 45% от исходного количества, что указывает на достаточно высокое радиоактивное заражение.

3.3 Температура

Температура является одним из важнейших параметров, влияющих на скорость реакции. Эмпирическая зависимость скорости химической реакции от температуры формулируется

правилом Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10° скорость химической реакции возрастает в 2 – 4 раза

$$\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t} \approx 2-4,$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции, k_t и k_{t+10} – константы скорости реакции при температурах t и $t+10^\circ$. Величина γ зависит от природы реагирующих веществ.

Причиной влияния температуры на скорость химической реакции является увеличение числа молекул, обладающих повышенной скоростью, а следовательно, энергией (рис. 11). Чем выше энергия молекул, тем больше вероятность разрыва химических связей, то есть выше скорость реакции.

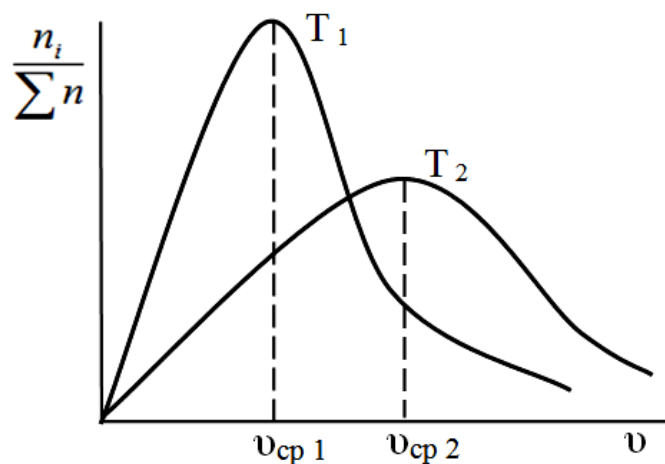


Рисунок 11. Распределение молекул $\frac{n_i}{\sum n}$ по скоростям движения (v) при температурах T_1 и T_2 ($T_2 > T_1$).

С. Аррениус, исследуя различные химические процессы, получил линейные зависимости логарифма константы скорости $\ln k$ от величины, обратной температуре $1/T$:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{или} \quad k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, A – константа, характеризующая данную реакцию, E_a – энергия активации. На основании этих данных им предложена гипотеза активных соударений. Согласно этой гипотезе не все столкновения между молекулами приводят к разрыву химических связей. Для разрыва связи необходимо, чтобы молекула обладала определённой

энергией, которая была бы избыточной по сравнению со средней величиной энергии молекул. **Избыточная энергия, благодаря которой становится возможной химическая реакция, называется энергией активации (E_a)**. Энергия активации меньше энергии связей в молекуле, так как для протекания реакции достаточно только ослабить эти связи.

При взаимодействии молекул $A + B = D$ энергия системы изменяется согласно схеме, показанной на рис. 12а. Если молекулы А и В достигают некоторого энергетического уровня, то они образуют «агрегат» AB^* , называемый **активированным комплексом**. Активированный комплекс неустойчив и его распад приводит к образованию продукта реакции D. Таким образом, **энергия активации – это разность между средним уровнем энергии молекул и энергией активированного комплекса**.

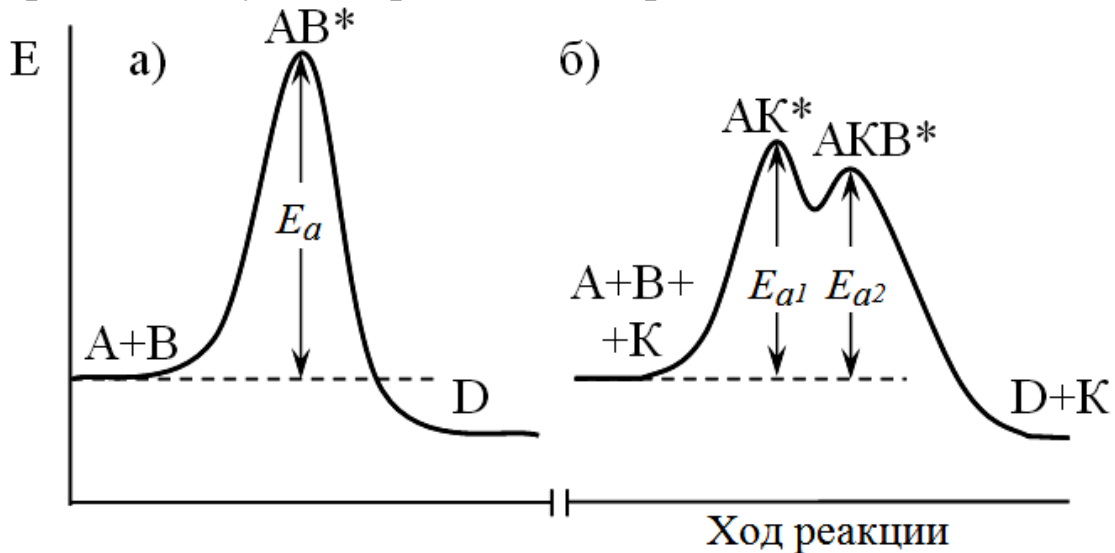


Рисунок 12. Изменение энергии системы при протекании химической реакции без катализатора (а) и в его присутствии (б).

Чем ниже энергетический барьер – энергия активации, тем больше молекул могут его преодолеть, и тем выше скорость реакции.

Логарифмическая форма уравнения Аррениуса используется для экспериментального определения энергии активации. Если измерить константу скорости процесса при разных температурах, то в координатах $\ln k$ от $1/T$ тангенс угла наклона полученной прямой будет равен $-E_a / R$. Энергия активации также может быть рассчитана по уравнению:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} (\ln k_1 - \ln k_2),$$

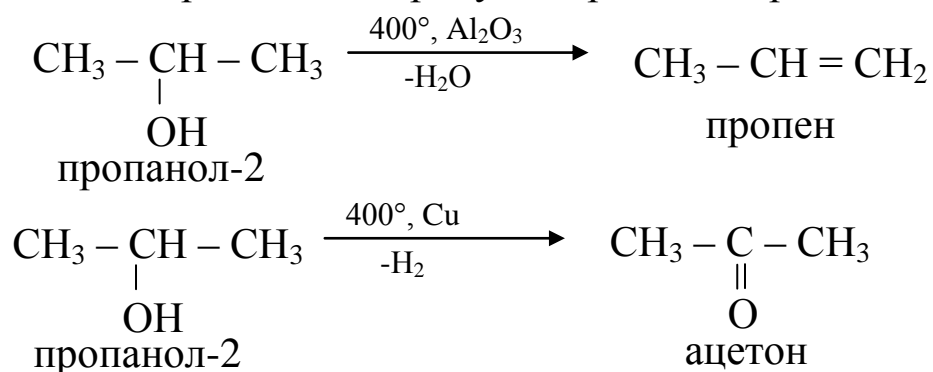
где T_1 и T_2 – температуры, k_1 и k_2 – соответственно константы скорости.

3.4 Катализ

Вещество, изменяющее скорость химической реакции и остающееся после реакции в неизменном состоянии и количестве, называется **катализатором**. Изменение скорости реакции в присутствии катализаторов называется **катализом**.

Если катализатор увеличивает скорость реакции, то он называется положительным, а если уменьшает – отрицательным (*ингибитором*). Применение тех или иных катализаторов связано с конкретными задачами. Если необходимо повышение выхода массы продукта, то используют положительные катализаторы, а если необходимо предотвратить продукт от разложения или какого-либо химического превращения, то отрицательные. Отрицательные катализаторы используют при консервировании растениеводческой продукции, (уксусная, лимонная, салициловая кислоты), добавляют как антиокислители к полимерным изделиям для предотвращения их деструкции (например, в резину и другие материалы).

Характерной особенностью катализаторов является их избирательное действие. Например, разные катализаторы вызывают образование различных продуктов реакции пропанола-2:



Высшей степенью избирательности обладают биологические катализаторы – ферменты. Ферменты – это белки с большой молекулярной массой (~500 000 Да). Организм человека содержит около тысячи различных ферментов. Они обладают

крайне дифференцированным каталитическим действием, абсолютной специфичностью. **Абсолютная специфичность** – это действие фермента на вещество строго определённого состава. Фермент уреазы действует только на мочевины, пепсин – расщепляет только белки и т. д. Кроме абсолютной специфичности ферменты обладают свойством во много раз увеличивать скорость биохимических процессов. Например, период полураспада мочевины при 25 °С в отсутствие катализатора составляет 10^9 с (31,7 года), а в присутствии фермента уреазы – 10^{-4} с, то есть распад идёт практически мгновенно.

Действие катализаторов на скорость химических реакций заключается в осуществлении процессов, энергия активации которых отличается от энергии активации некатализируемых реакций. В присутствии положительных катализаторов энергия активации снижается (рис. 12б), а в случае отрицательных – увеличивается.

Механизм действия катализаторов объясняет **теория промежуточных соединений**. Согласно этой теории катализатор образует с одним из реагентов нестойкое промежуточное соединение, которое затем взаимодействует с другим реагентом, в результате чего образуется продукт, а катализатор выходит из сферы реакции в том же состоянии и количестве. Например, реакция



без катализатора протекает медленно, ей соответствует энергия активации E_a на рис. 12а. Введённый в процесс катализатор К взаимодействует с одним из исходных веществ (А) и образует непрочное промежуточное соединение (АК*), формированию которого соответствует энергия активации $E_{a1} < E_a$ (рис. 12б):



Это соединение с большой скоростью реагирует с другим исходным веществом, при этом образуется продукт реакции D, а катализатор выделяется в свободном состоянии:

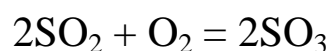


Скорость реакции 2 более медленная, чем реакции 3 ($E_{a1} > E_{a2}$), но более быстрая, чем скорость реакции 1, и поэтому общая скорость процесса в присутствии катализатора увеличивается.

Катализ бывает двух видов:

- **гомогенный** – катализатор и реакционная смесь образуют однородную (однофазную) систему.

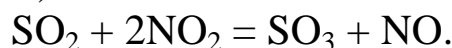
Примером гомогенного катализа является одна из стадий процесса при контактном способе получения серной кислоты, согласно которой оксид серы (IV) окисляется кислородом до оксида серы (VI):



Эта реакция протекает очень медленно. Катализатором реакции является оксид азота (II). Согласно теории промежуточных соединений и исходя из химических свойств газов, образующих смесь, сначала протекает реакция окисления катализатора:



Являясь сильным окислителем, оксид азота (IV) легко окисляет оксид серы (IV):



При этом катализатор NO выходит из реакции в неизменном состоянии и количестве.

- **гетерогенный** катализ отличается тем, что химическая реакция проходит на границе раздела двух фаз и протекает в большее количество стадий, т.е. является сложным процессом. При этом катализатор, как правило, образует твердую фазу, а реагенты находятся в газообразном состоянии или в растворе.

Рассмотрим пример, когда реакционная смесь представляет собой водный раствор (рис. 13). Около поверхности раздела катализатора и реакционной смеси образуется диффузионная пленка, и из массы раствора к поверхности катализатора растворенное вещество доставляется путем диффузии (стадия 1). У поверхности катализатора происходит сближение молекул реагирующих веществ (стадия 2), ориентация их на активных центрах катализатора (стадия 3), адсорбция молекул, сопровождающаяся

деформацией связей (стадия 4), химическое превращение адсорбированных молекул (стадия 5), десорбция продукта реакции с поверхности катализатора (стадия 6) и удаление продукта с поверхности путем диффузии (стадия 7). Важнейшими стадиями процесса являются 3 и 4. При адсорбции на активных центрах катализатора (выступах, обладающими нескомпенсированными валентностями) происходит заметное изменение в структурно-энергетическом состоянии молекул, которое повышает их реакционную способность вследствие ослабления химических связей.

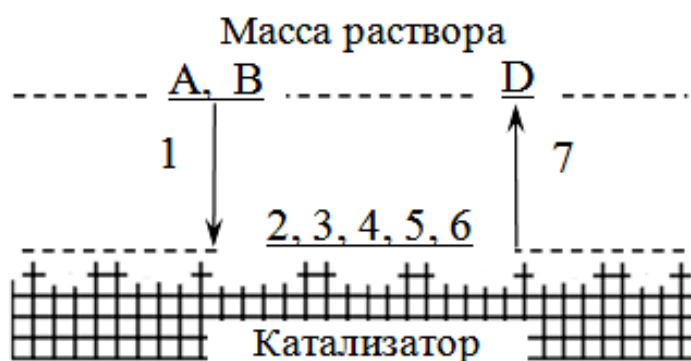
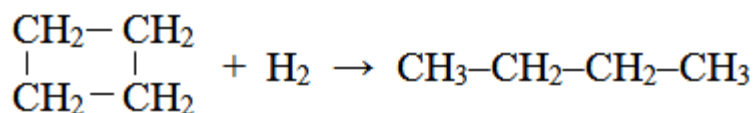


Рисунок 13. Схема гетерогенного катализа. 1-7 – стадии процесса. А, В – реагенты, D – продукт реакции.

Если при этом энергия взаимодействия между активными центрами и молекулами более 80 кДж/моль, то имеет место **хемосорбция**, при которой адсорбированные слои молекул являются промежуточными поверхностными соединениями, которые вследствие неустойчивости обладают повышенной реакционной способностью.

Существует несколько теорий гетерогенного катализа. Одной из них является мультиплетная теория Баландина. В основе этой теории лежит принцип структурного соответствия между расположением атомов на активных центрах катализатора и строением молекул реагирующих веществ. Мультиплеты – это активные участки поверхности кристаллической решетки катализатора, имеющие правильную геометрическую конфигурацию. Индексные группы – это отдельные атомы или группировки атомов в молекулах. Процесс адсорбции молекул на катализаторе проходит так, что их индексные группы связываются с разными атомами мультиплета. При этом происходит деформация связей, образование активированного комплекса и протекание каталитической реакции. Например, в процессе



из двух катализаторов с различным расположением активных центров (рис.14) лучшим является первый (I), как отвечающий принципу структурного соответствия. При гидрировании бензола лучше использовать катализатор II.

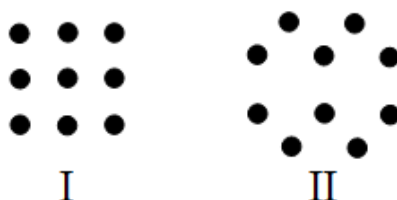
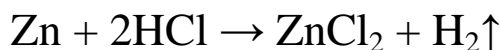


Рисунок 14. Расположение мультиплетов на разных катализаторах.

Каталитические процессы, протекающие в биологических системах, являются гетерогенными, так как ферменты можно рассматривать как отдельную твердую фазу в микрогетерогенных системах – клеточном соке, кровяных тельцах и т. д. Очень сложным гетерогенным каталитическим процессом, механизм которого до конца еще не изучен, является фотосинтез, который подробнее рассматривается в разделе 4.

3.5 Химическое равновесие

Все химические реакции делятся на необратимые и обратимые. Если реакция протекает так, что все реагенты полностью превращаются в продукты, то такая реакция называется **необратимой**. Например, при растворении цинка в хлороводородной кислоте равновесие полностью смещено вправо вследствие образования газа водорода, который удаляется из системы:

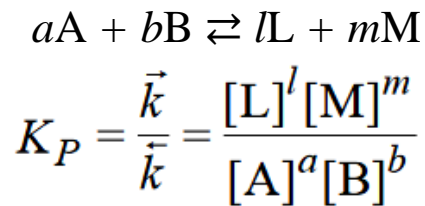


Практически необратимыми являются также реакции, в результате которых образуются малорастворимые соединения и очень слабые электролиты.

Если в химической реакции возможно протекание обратного – процесса превращения продуктов в реагенты, то такая реакция называется **обратимой**. На рис. 9 показано изменение концентрации реагентов и продуктов в обратимой реакции с течением времени процесса. По достижении некоторого времени

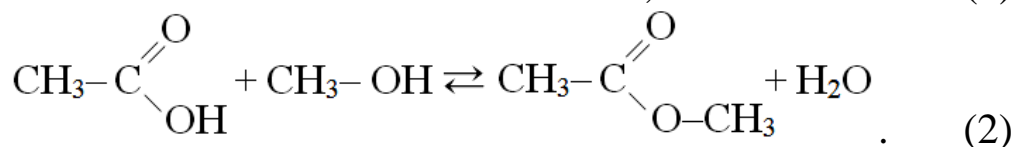
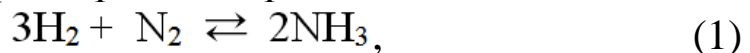
концентрации реагентов и продуктов принимают постоянные значения и в системе устанавливается равенство скоростей прямой и обратной реакций. Это состояние системы называют **химическим равновесием**. По современным представлениям химическое равновесие является динамическим, т.е. каждая реакция при равновесии сбалансирована противоположной реакцией, протекающей с той же скоростью, при этом не происходит никаких суммарных изменений концентраций.

Обратимые реакции характеризуются величинами, называемыми **константами равновесия** K_P , которые представляют собой отношения константы скорости прямой реакции к константе скорости обратной. В соответствии с законом действующих масс константа равновесия характеризует также соотношение концентраций продуктов и реагентов в состоянии химического равновесия реакции. Для произвольных реагентов А, В и продуктов L, М запишем реакцию и выражение константы равновесия:



Концентрации веществ в этом случае называют равновесными и обозначают квадратными скобками. Константы равновесия вычисляют по данным, полученным исследованием систем методами аналитической химии.

Рассмотрим примеры обратимых реакций:



Эти реакции обратимы вследствие возможности разложения аммиака на водород и азот или гидролиза метилацетата. Согласно закону действующих масс, константы равновесия для приведенных реакций составляют:

$$K_P = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 [N_2]}, \quad (1') \quad K_P = \frac{[CH_3-CO-O-CH_3] [H_2O]}{[CH_3-COOH] [CH_3-OH]}. \quad (2')$$

Химические равновесия подчиняются законам термодинамики. Условием установления в системе равновесия является равенство нулю изменения свободной энергии Гиббса $\Delta G = 0$. Для расчета химических процессов используют стандартные величины ΔG° , соответствующие стандартным условиям (давление 101,3 кПа, температура 298 К). Связь свободной энергии системы с константой равновесия описывается выражениями:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{или} \quad K_p = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}},$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К. Стандартные величины ΔG° для различных химических систем содержатся в специальных таблицах.

Если в стандартных условиях $K_p > 1$, то $\Delta G^\circ < 0$ и реакция проходит в прямом направлении. Если же $K_p < 1$, то $\Delta G^\circ > 0$, что определяет протекание обратной реакции. Когда процесс находится в состоянии равновесия $\Delta G^\circ = 0$, то $K_p = 1$.

Для определения направления реакций в технологических процессах при температуре, отличной от стандартной, изменение свободной энергии рассчитывается по формуле

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$$

с использованием табличных данных ΔG° и значений K_p .

В процессах химической технологии часто является необходимым смещение равновесия для получения большего количества целевого продукта. Смещение равновесия подразумевает нарушение равенства скоростей прямой и обратной реакций. Для этого необходимо изменение действия различных факторов на положение равновесия. Общий принцип, отражающий их влияние на химический процесс, сформулирован в 1884 г. Ле Шателье:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, производится внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие.

Внешнее воздействие может быть проведено изменением интенсивных параметров – концентрации, давления, температуры. В качестве примера рассмотрим приведенную ранее реакцию образования аммиака (1) из водорода и азота.

Влияние температуры. Эта реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$). Естественно, что обратная реакция должна быть эндотермической ($\Delta H > 0$). Если повысить температуру, подводя к системе тепло извне, то согласно принципу Ле Шателье, такое воздействие вызовет усиление обратной реакции, при которой тепло поглощается.

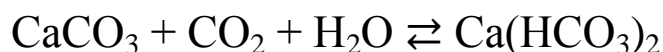
Влияние давления. Реакция 1 сопровождается уменьшением объема, так как из четырех молей газов образуется два, и следовательно, обратная реакция идет с увеличением объема системы. Повышение давления в данной системе будет вызывать уменьшение объема, т.е. повышать концентрацию аммиака за счет смещения равновесия вправо.

Влияние концентрации на смещение равновесия можно определить по уравнению константы равновесия ($1'$) для этой системы. Увеличение концентрации водорода или азота способствует протеканию прямой реакции образования аммиака, так как K_p есть величина постоянная, а увеличение знаменателя в уравнении $1'$ автоматически вызывает увеличение числителя $[\text{NH}_3]^2$.

Влияние давления на смещение равновесия характерно только для газовых систем. В жидких средах, в частности в воде, из-за их низкой сжимаемости на смещение равновесия оказывают влияние только концентрация и температура.

В природных условиях, в частности в биологических системах, химическое равновесие играет важнейшую роль. В неживой природе в основном протекают самопроизвольные процессы, приводящие системы в состояние равновесия. Однако бывают случаи, например, процессы выветривания, проходящие несамопроизвольно вследствие действия температуры или механического воздействия. Например, разрушение горных пород происходит при циклах замораживания и размораживания попавшей в их трещины воды при переходе температур через 0°C .

Другим примером несамопроизвольного смещения равновесия в неживой природе является растворение карбонатов кальция (мел, известняк) под действием диоксида углерода и воды



Продукт реакции – гидрокарбонат кальция растворим в воде и ее потоком выводится из системы, в результате чего равновесие этой реакции смещается вправо. В связи с этим в известняковых породах образуются так называемые карстовые пещеры (от названия плоскогорья Карст в Доломитовых Альпах). При недостатке же диоксида углерода реакция идет в обратном направлении с образованием в пещерах сталактитов и сталагмитов, состоящих из карбоната кальция.

В живых организмах распространены реакции как синтеза, с образованием биологически важных продуктов, так и их разложения. Например, в организме человека проходят экзотермические реакции гидролиза белков, потребляемых с пищей, а продукты гидролиза – аминокислоты участвуют в построении собственных белков, чему способствует подводимая к системе тепловая энергия.

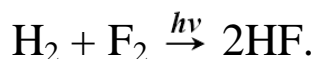
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

1. Понятие о скорости химической реакции. Закон действующих масс. Порядок и молекулярность химических реакций.
2. Элементарные и сложные процессы. Механизм химических реакций. Последовательные, параллельные, обратимые, сопряженные и цепные реакции.
3. Влияние температуры на скорость химических реакций. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
4. Катализ. Теория промежуточных соединений. Энергия активации в каталитическом процессе. Ферментативный катализ.
5. Скорость гетерогенных химических процессов. Понятие о лимитирующей стадии процесса. Реакции первого порядка. Период полураспада.
6. Химическое равновесие. Константа равновесия. Связь константы равновесия и свободной энергии.
7. Смещение равновесий. Правило Ле Шателье. Влияние концентрации, давления и температуры на смещение химического равновесия.

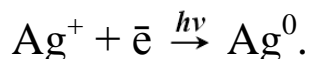
Раздел 4 ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

4.1 Законы фотохимии

Химические реакции, протекающие под воздействием электромагнитных излучений (света), называются фотохимическими. Например, при смешении газов водорода и фтора в темноте реакция не проходит, однако при освещении системы она идет со взрывом:



При засвечивании фотопленок проходит реакция восстановления серебра, в результате которой образуется черный осадок высокодисперсного серебра:



Поглощение света необходимо для протекания реакции фотосинтеза, которая будет далее подробно рассмотрена.

Качественно фотохимические реакции подчиняются закону Гроттгуса-Дрейпера:

Химические превращения вещества может вызывать только тот свет, который этим веществом поглощается.

Явление поглощения света было исследовано в XVIII веке Бугером и Ламбертом, а в XIX веке Бером был сформулирован обобщенный закон поглощения света веществом, согласно которому:

Количество поглощенного веществом светового излучения зависит от интенсивности и природы падающего света, толщины светопоглощающего слоя, природы и концентрации компонента, взаимодействующего со светом.

В интегральном виде закон Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ) имеет вид:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c},$$

где I_0 и I – соответственно интенсивности падающего и прошедшего через раствор света, l – толщина поглощающего слоя, c – концентрация вещества в растворе, ε – молярный коэффициент

светопоглощения, зависящий от длины волны света, природы вещества и температуры. Количество поглощенного света ΔI можно найти по разнице интенсивности падающего и прошедшего через раствор излучения:

$$\Delta I = I_0 - I = I_0(1 - 10^{-\varepsilon l c})$$

Для удобства измерений светопоглощения вводят параметры: светопропускание (T) и оптическая плотность среды (D)

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon l c, \quad T = \frac{I}{I_0}, \quad D = -\lg T.$$

Прямо пропорциональная зависимость оптической плотности от концентрации раствора и толщины поглощающего слоя используется в аналитической химии.

Далее Бунзенем было установлено, что химическое действие света прямо пропорционально произведению интенсивности света на время его действия.

В результате обобщения всех этих закономерностей Вант-Гоффом в 1904 г. был установлен закон:

Количество химически измененного вещества прямо пропорционально количеству поглощенной веществом световой энергии.

$$m = k w \tau,$$

где m – количество прореагировавшего вещества, w – мощность светового потока, τ – время (произведение $w \tau$ – световая энергия), k – коэффициент, зависящий от природы вещества и температуры.

Закон Вант-Гоффа позволяет понять, например, почему теплолюбивые растения не могут выращиваться в высоких широтах. В приполярных областях, несмотря на большой световой день летом, мощность светового потока настолько мала (лучи преимущественно падают под малым углом к земле), что световой энергии недостаточно для развития растительных организмов. В экваториальных областях световой день составляет около 12 часов, но мощность светового потока очень высока (лучи Солнца падают под углом почти 90°), что и определяет высокую величину световой энергии. Конечно, другими факторами, вли-

яющими на развитие растений, являются их природа и температура (коэффициент k).

Механизм фотохимических реакций определяет закон Штарка-Эйнштейна:

Каждому поглощенному кванту излучения $h\nu$ соответствует одна измененная молекула.

Энергия кванта $E = h\nu$, где h – постоянная Планка, ν – частота излучения. Так как длина волны света λ равна частному от деления скорости света c на частоту, то $E = hc/\lambda$. Поскольку произведение двух постоянных hc – величина постоянная ($const$), то энергия кванта обратно пропорциональна длине волны

$$E = const / \lambda$$

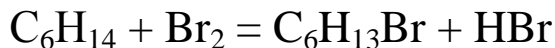
Таким образом, чем ниже длина волны света, тем выше энергия кванта. В видимой области спектра максимальной энергией обладают фиолетовые лучи, а минимальной – красные лучи. например, проявление фотопленки возможно в длинноволновом красном свете, а при освещении коротковолновым излучением видимой области она «засвечивается». Более мощными являются кванты ультрафиолетовой области, а еще более энергоемкими γ -лучи.

При попадании кванта света на молекулу поглощаемый фотон полностью передает им энергию. Иногда этой энергии достаточно для разрыва химической связи, что приводит к протеканию фотохимической реакции с образованием ее продуктов, а иногда нет, тогда молекула переходит в возбужденное состояние. Поэтому в формулировке закона Штарка-Эйнштейна используется слово «измененная», а не «прореагировавшая». Энергия химической связи лежит в интервале 100-500 кДж/моль и поэтому фотохимическую реакцию вызывают только излучения с фотонами, энергия которых не ниже этих величин. Такие кванты называются фотохимическими.

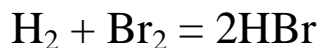
Эффективность фотохимической реакции характеризуется понятием «квантовый выход». **Квантовым выходом γ** называется отношение числа прореагировавших молекул n_p к числу поглощенных квантов n_n

$$\gamma = \frac{n_p}{n_n}.$$

Квантовый выход различных реакций колеблется в достаточно высоких пределах. Например, в реакции



он близок к единице, а в реакции

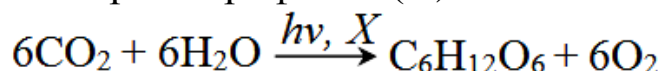


он колеблется от 0 до 2. Очень высокий квантовый выход имеют цепные реакции. Например, реакция между водородом и хлором, протекающая по цепному механизму, имеет квантовый выход от 10 тысяч до 1 миллиона.

4.2 Фотосинтез

Фотосинтез, протекающий в зеленых растениях – единственный первоисточник накопления органического вещества на Земле. В год за счет фотосинтеза образуется около 120 миллиардов тонн органического вещества, в том числе более 10 миллиардов тонн за счет сельскохозяйственной деятельности. Попутно выделяется жизненно необходимый для дыхания и других процессов кислород.

Фотосинтез – сложный, многостадийный процесс, в результате которого из низкомолекулярных соединений образуются углеводы. Процесс проходит в результате реакции между диоксидом углерода и водой под действием света в присутствии катализатора хлорофилла (X):



В отсутствие хлорофилла эта реакция невозможна, а при взаимодействии CO_2 с водой может образоваться только угольная кислота.

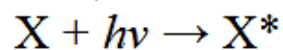
Впервые роль хлорофилла в фотосинтезе выявлена русским ученым Тимирязевым. Он показал, что хлорофилл является поглотителем света, передающим поглощенную энергию молекулам исходных веществ.

Механизм фотосинтеза очень сложен и до конца еще не выявлен. Существует ряд схем постадийного фотосинтеза. В биохимии как основные выделяют две стадии – световую и темновую.

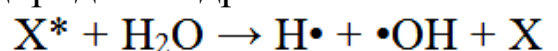
Однако внутри каждой из этих стадий существуют подстадии. Далее приводится одна из наиболее простых схем фотосинтеза.

Световая стадия.

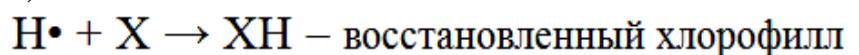
1) На этой стадии квант света реагирует с хлорофиллом, переводя его молекулу в возбужденное состояние X^* :



2) Возбужденный хлорофилл обладает повышенным запасом энергии и вследствие этого реагирует с молекулой воды с ее распадом на свободные радикалы (частицы с неспаренными электронами) водорода и гидроксила:

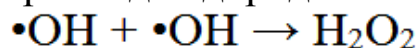


3) Радикал водорода $H\cdot$ обладает повышенной энергией и реагирует с выделившейся молекулой хлорофилла (восстанавливает его):

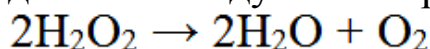


Восстановленный хлорофилл в соответствии с теорией катализа является промежуточным соединением.

4) Радикалы гидроксила $\cdot OH$, вследствие повышенного запаса энергии, являются неустойчивыми и, взаимодействуя между собой, образуют пероксид водорода:



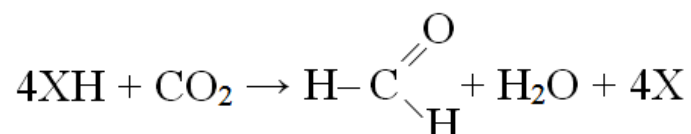
Пероксид водорода также неустойчив и в гетерогенной системе растения распадается на воду и кислород:



В результате этих процессов образуется один из продуктов фотосинтеза – кислород.

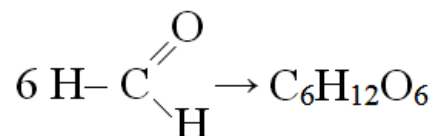
Темновая стадия.

1) На первом этапе этой стадии происходит передача водорода от молекулы восстановленного хлорофилла молекуле диоксида углерода с образованием формальдегида:



В результате катализатор выходит из реакции в неизменном состоянии и количестве, что соответствует основному принципу катализа.

2) Образующийся формальдегид полимеризуется по схеме:



в результате чего образуется второй продукт фотосинтеза – углеводы (глюкоза, фруктоза или другие моносахариды).

Далее в результате протекания биохимических процессов в растительном организме моносахариды могут превращаться в дисахариды и полисахариды – крахмал, клетчатку, пектин, инулин и другие высшие углеводы. Не все поглощенные кванты идут на образование возбужденного хлорофилла. Квантовый выход фотосинтеза при освещении растений красным светом в среднем составляет 0,34 O₂/квант

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

1. Фотохимические реакции. Основные законы фотохимии.
2. Фотосинтез как сложный химический процесс. Перечислите этапы протекания фотосинтеза на световой и темновой стадиях процесса.

Раздел 5 РАСТВОРЫ

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух или нескольких компонентов, находящиеся в состоянии химического равновесия.

Вещество, которое при растворении не меняет своего агрегатного состояния или же входит в состав раствора в преобладающем количестве, называется **растворителем**. Другие компоненты раствора называются **растворенными веществами**.

По агрегатному состоянию различают газовые смеси, жидкие растворы и твердые растворы. Особое значение в биологических системах имеют жидкие растворы, в которых растворителем является вода (водные растворы).

В настоящее время общепринятым является представление о том, что растворы образуются за счет взаимодействия растворителя с растворенным веществом с образованием межчастичных связей. В водных растворах это происходит между молекулами воды, представляющими собой постоянные диполи, и ионами или полярными группами молекул растворенного вещества. Если растворенное вещество представлено неполярными или слабополярными молекулами, то вследствие поляризующего действия воды их молекулы превращаются в наведенный диполь.

Важнейшей характеристикой раствора, определяющей его состав, является концентрация растворенного вещества.

Концентрация – это количество вещества, которое содержится в определенном массовом количестве раствора или растворителя, или в определенном объеме раствора.

Способами выражения концентрации в физической химии являются молярность, нормальность*, моляльность и концентрация, выраженная в мольных долях.

Молярная концентрация c_m показывает, сколько молей растворенного вещества содержится в 1 дм³ (литре) раствора и рассчитывается по формуле:

* Нормальная концентрация – устаревшее название молярной концентрации эквивалентов вещества в растворе, моль/л.

$$c_M = \frac{m}{M \cdot V}$$

где m – масса вещества, M – молярная масса, V – объем раствора.

Нормальная концентрация c_N показывает, сколько молей эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 дм³ (литре) раствора и рассчитывается по формуле:

$$c_N = \frac{m}{M_{\text{Э}} \cdot V}$$

где m – масса вещества, $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента, V – объем раствора

Моляльная концентрация c_m показывает, сколько молей растворенного вещества в растворе приходится на 1 кг растворителя, и рассчитывается по формуле:

$$c_m = \frac{m}{M \cdot m_0}$$

где m_0 – масса растворителя, m – масса растворенного вещества, M – его молярная масса.

Для выражения концентрации вещества **в мольных долях N_i** сначала рассчитывают количество молей данного вещества n_i и делят на величину суммы количества молей всех компонентов в растворе $\sum n_i$:

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

Например, насыщенный раствор хлорида натрия содержит в 100 г 26,4 г соли и 73,6 г воды. Разделив эти массы на величины молярных масс веществ получим:

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{26,4}{58,5} = 0,45 \text{ моль} \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{73,6}{18} = 4,01 \text{ моль}$$

Сумма всех молей равна $0,45 + 4,01 = 4,46$ молей, мольные доли соли и воды составляют:

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{0,45}{4,46} = 0,1 \quad N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4,01}{4,46} = 0,9$$

Сумма мольных долей всех компонентов в растворе всегда равна единице.

5.1 Растворимость веществ в жидкостях

При образовании растворов определяющую роль в процессе растворения играет взаимная химическая природа растворителя и растворенного вещества. Еще алхимиками было введено эмпирическое правило «*подобное растворяется в подобном*». По современным представлениям это правило звучит так:

Полярные жидкости хорошо растворяют вещества с полярными молекулами, а неполярные – с неполярными. С другой стороны, полярные жидкости плохо растворяют вещества с неполярными молекулами, а неполярные – с полярными.

Далее в основном будут рассмотрены свойства жидких водных растворов, в которых растворитель является полярным веществом.

Важной характеристикой растворов является растворимость. **Растворимость S** – это содержание растворенного вещества в его насыщенном растворе, выраженная, например, в граммах на 100г растворителя или в молях на 1кг раствора. Рассмотрим особенности растворимости различных веществ в воде.

Растворимость газов в воде и водных растворах

Молекулы газов имеют как неполярное (O_2 , H_2 , N_2 , He, CH_4 и др.), так и полярное (HCl , SO_2 , NH_3 и др.) строение. В соответствии с принципом «подобное в подобном» газы с полярными молекулами хорошо растворимы в воде. Например при $20^\circ C$ аммиак образует насыщенный водный раствор с концентрацией 31,2 моль/кг, а хлороводород 1,98 моль/кг. В то же время растворимость азота при той же температуре всего $7 \cdot 10^{-4}$ моль/кг, а кислорода $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Помимо взаимной химической природы газа и воды на растворимость газов влияют давление, температура и наличие растворенных солей. Влияние давления на растворимость газа определяется законом Генри:

Растворимость данного газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью.

$$S = kp,$$

где S – растворимость газа, p – парциальное давление газа, k – константа Генри.

Закон Генри выполняется только для разбавленных растворов, при относительно низких давлениях и если газ химически не реагирует с водой. Примером влияния давления на растворимость газа является выделение газа при раскупоривании бутылок с газированными напитками. В емкости давление превышает атмосферное и при ее открывании оно сравнивается с атмосферным, что снижает растворимость газа (CO_2) в воде. Другим примером является проявление так называемой «кессонной болезни». При погружении водолаза в море на каждые 10 м давление увеличивается примерно на 100 кПа и, следовательно, растворимость газов в крови увеличивается. При быстром всплытии, за счет резкого перепада давления, газы быстро выходят из организма, образуя пузырьки – кровь как бы «вскипает». Это ведет к разрыву кровеносных сосудов.

Влияние температуры на растворимость газов отражается принципом:

При повышении температуры растворимость газов в воде уменьшается.

Рассмотрим систему, в которой в воде растворен кислород



Растворение является экзотермическим процессом, так как при образовании раствора молекулы кислорода образуют межмолекулярные связи с растворителем (гидратируются), в то время как в газовой среде взаимодействия между молекулами O_2 ничтожно.

Согласно принципу Ле Шателье для экзотермического процесса повышение температуры сдвигает равновесие реакции в сторону исходных веществ. При повышении температуры гидратированные молекулы кислорода отщепляют воду, равновесие сдвигается влево и кислород выделяется из раствора. Наоборот, понижение температуры вызывает сдвиг равновесия в сторону образования продукта, т. е. повышает растворимость газа. Подобные явления легко наблюдать при употреблении газированных напитков при разной температуре. Растворимость газов в воде имеет огромное значения для жизни природных водоемов. В

холодное время года вода озер и рек более насыщена газами, чем летом, а воды полярных областей содержат больше растворенных газов, чем в экваториальных районах. Течение Гольфстрим при движении на север постепенно обогащается атмосферными газами.

Влияние растворенных солей на растворимость газов описывается уравнением Сеченова:

$$\ln \frac{S^{\circ}}{S_{нас}} = kc,$$

где S° и S – соответственно растворимость газа в обессоленной воде и в воде с концентрацией соли c , k – коэффициент пропорциональности. Из уравнения следует, что чем больше соли содержится в воде, тем ниже в ней растворимость газа. Так в морской и океанской водах растворимость газов ниже, чем в пресных водоемах. Максимальная растворимость газов наблюдается в дистиллированной воде, когда $c = 0$, а $S^{\circ} = S$.

В природных условиях с повышением содержания солей в почвенной влаге происходит снижение в ней растворимости атмосферных газов, в частности азота. Понижение содержания азота тормозит процесс его фиксации клубеньковыми бактериями, что снижает эффективность сельскохозяйственной деятельности. Так основные традиционные растения не растут на солончаках, а на солонцовых почвах могут выращиваться только в условиях высокой влажности, когда концентрация солей в почвенном растворе понижена.

Уменьшение растворимости веществ в присутствии солей называется **высаливанием**. Причиной высаливания является гидратация ионов соли, приводящая к уменьшению числа свободных молекул воды и недостатке их для гидратации молекул газа.

Растворимость жидкостей и твердых веществ в воде

На растворимость жидкостей в воде в первую очередь влияет их взаимная химическая природа. Хорошо растворяются в воде вещества, молекулы которых содержат полярные группы. Например, среди органических веществ – низшие спирты, амины, карбоновые кислоты и др. Так метанол и этанол смешиваются с водой в любых соотношениях. При растворении таких

веществ образуются водородные связи между полярными группами молекул растворенного вещества и молекулами воды, формируется структура раствора. Однако, если неполярная часть молекулы растворенного вещества достаточно велика, то растворимость его снижается. Так растворимость бутанола (C_4H_9OH) в воде при $20^\circ C$ составляет всего 9,0 г/100г воды, а пентанола ($C_5H_{11}OH$) – 2,6 г/100г воды. Углеводороды же вследствие малой полярности их молекул практически нерастворимы в воде, что можно наблюдать при разливе бензина (смесь углеводородов C_6 - C_{10}) на водную поверхность. Также практически нерастворимы в воде жиры из-за большой углеводородной части в составе их молекул.

Из неорганических соединений хорошо растворимы в воде кислоты, гидроксиды и соли. При их растворении в воде вследствие ион-дипольных взаимодействий образуются гидратированные ионы. Такие взаимодействия будут характерны даже для малорастворимых веществ.

Давление на растворимость жидкостей и твердых тел в воде практически не влияет, так как вода практически несжимаема. Влияние давления на растворимость этих веществ проявляется только при очень больших его величинах $\sim 10^8$ - 10^9 Па.

Влияние температуры на растворимость жидкостей и твердых тел, в отличие от давления, значительно. Процесс растворения включает, с одной стороны, разрыв связей между частицами растворяемого вещества, а с другой – гидратацию этих частиц молекулами воды. Первый процесс является эндотермическим, так как на разрыв связей требуется затрата энергии, а второй – экзотермическим вследствие образования связей между молекулами воды и частицами растворенного вещества. В зависимости от соотношения этих энергий проявляется общий тепловой эффект. Например, при растворении этанола в воде наблюдается выделение тепла:



Это указывает на преобладание выделяющегося тепла при гидратации молекул спирта, над количеством тепловой энергии, необходимой для разрыва водородных связей между молекула-

ми этанола. Согласно принципу Ле Шателье, протеканию этого процесса растворения способствует понижение температуры.

Экзотермическими процессами являются также растворение серной кислоты или гидроксида натрия в воде. При растворении серной кислоты или гидроксида натрия, при гидратации их ионов, выделяется гораздо большая энергия, чем затрачивается на разрыв O-H – связей в молекулах кислоты или O-Na – связей в молекулах щелочи.

Растворение кристаллов требует разрыва в них ионных связей, что протекает с эндотермическим эффектом, величина которого преобладает над энергией гидратации. Поэтому, как правило, процесс растворения кристаллов идет с поглощением тепла. Согласно принципу Ле Шателье увеличение температуры в эндотермическом процессе способствует протеканию прямой реакции, т.е. процессу растворения, а значит, увеличивает растворимость кристаллических веществ. В таблице 2 приведены данные о растворимости солей при разной температуре.

Таблица 2 Влияние температуры на растворимость солей, г/100г раствора.

Соли \ t, °C	10	20	30	40	50
KCl	23,8	25,5	27,2	28,7	30,1
KNO ₃	17,7	24,1	31,5	39,1	46,2
NaCl	26,3	26,4	25,5	26,7	26,9

Из приведенных данных следует, что максимальный тепловой эффект проявляется при растворении нитрата калия, так как растворимость его с ростом температуры повышается гораздо значительнее других солей. При растворении же хлорида натрия эндотермический эффект минимален.

В системах «жидкость, твердое тело – вода» так же, как и при растворении газов, наблюдается снижение растворимости веществ в присутствии посторонних компонентов. Так в системах, содержащих воду и несмешивающуюся с ней жидкость, добавление соли способствует высаливанию растворенного вещества и переходу его в отдельную фазу несмешивающуюся с водой. Это явление широко используется при определении ма-

лых количеств веществ в воде методом экстракции. При высушивании этих веществ их концентрация в фазе жидкости-экстрагента многократно увеличивается по сравнению с водной фазой, что делает возможным их аналитическое определение.

5.2 Физико-химические свойства растворов

Фазовые равновесия. Диаграмма состояния воды

Как было показано ранее одно и то же вещество может находиться в трех агрегатных состояниях – твердом, жидком и газообразном. Каждое из состояний может при изменении температуры и давления переходить в другое. Такие переходы называются фазовыми переходами, а равновесия между фазами – фазовыми. Фазовые равновесия характеризуются числом фаз, компонентов и степеней свободы.

Фаза – это однородная часть системы, обладающая одинаковым составом, физическими и химическими свойствами, и отделенная от других частей видимыми поверхностями раздела.

Компонент – это химически однородная часть системы, которая может быть выделена из системы и может существовать вне ее. Например, в водном растворе хлорида натрия компонентами являются вода и NaCl, а ионы Na⁺ и Cl⁻ не являются компонентами, так как не существуют как отдельные вещества.

Число степеней свободы – это число независимых переменных (давление, концентрация, температура), которые можно произвольно изменять в некоторых пределах так, что число равновесных фаз в системе остается неизменным.

При анализе фазовых равновесий строятся графические зависимости состояния системы от внешних условий. Эти зависимости называются **диаграммами состояния**. Рассмотрим диаграмму состояния воды – зависимость фазовых равновесий от температуры и давления (рис. 15). Между фазами воды существуют двухфазные равновесия: лед ↔ жидкость, жидкость ↔ пар, пар ↔ лед, которым на диаграмме соответствуют кривые: O – A₁, O – A₂ и O – A₃.

В 1878 г. Гиббсом сформулировано правило фаз, связывающее число фаз Φ , компонентов K и степени свободы C :

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

Число фаз в данной системе равно трем, а компонент один – вода. Определим число степеней свободы в разных точках диаграммы.

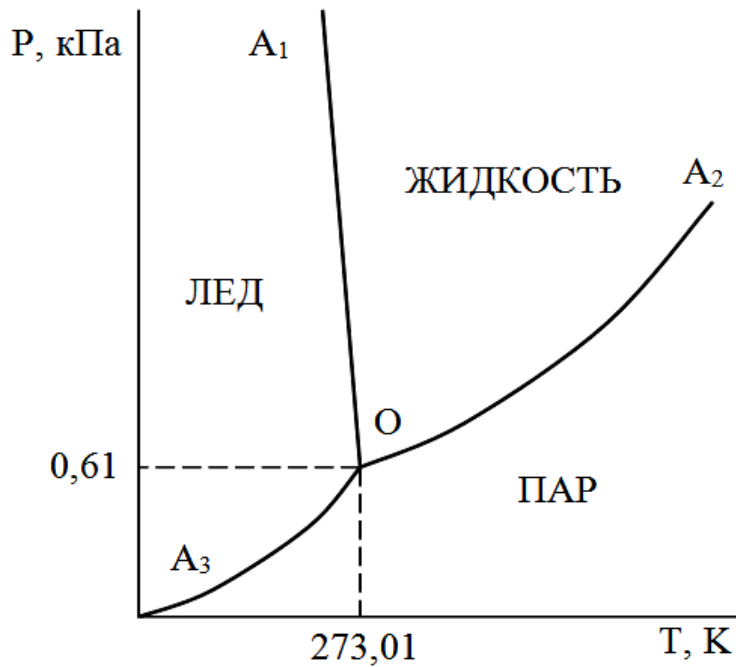


Рисунок 15. Диаграмма состояния воды

В точке О одновременно содержатся три фазы и любое изменение параметров вызывает уменьшение их числа. Увеличение давления вызывает смещение равновесий лед ↔ жидкость (при уменьшении T) и пар ↔ жидкость (при увеличении T) в сторону образования воды (тонкая пленка воды на поверхности льда способствует скольжению, например, благодаря этому возможно скольжение на коньках и лыжах). Увеличение же температуры влияет на равновесие пар ↔ жидкость и смещает его в сторону образования пара. Таким образом, **в точке О система инвариантна**, т.е. не имеет вариантов изменения параметров без изменения числа фаз в системе, число степеней свободы $C = 1 + 2 - 3 = 0$.

На кривых равновесия О – А₁, О – А₂ и О – А₃ при любом значении температуры давление может иметь только одно значение, поэтому в точках **на кривых равновесия система моновариантна**: $C = 1 + 2 - 2 = 1$.

Внутри области существования каждой из фаз на рис.15 изменение температуры и давления не вызывают изменение числа фаз. В этом случае **система является дивариантной**:

$$C = 1 + 2 - 1 = 2.$$

В природных условиях фазовые равновесия в водных системах играют важную роль. Так, очень высокие температуры летом смещают равновесие жидкость \leftrightarrow пар в сторону повышенного испарения, что при высоком атмосферном давлении (антициклон) вызывает засухи. В зимнее время при низких температурах и в ветренную погоду, т.е. при пониженном давлении равновесие лед \leftrightarrow пар также смещается в сторону повышенного парообразования, что также способствует обезвоживанию, промерзанию почвы и вызывает гибель растительных организмов.

Температуры замерзания и кипения растворов

Исследователями уже давно было замечено, что разбавленный раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Например, морская вода замерзает при температуре ниже 0°C .

Из диаграммы состояния воды (рис. 15) следует, что между жидкой фазой и паром устанавливается равновесие, которому при данной температуре соответствует определенное давление. В водных растворах концентрация молекул воды меньше, чем в чистой воде и поэтому давление насыщенного пара над раствором будет ниже, чем над растворителем. Это можно условно представить так, что молекулы растворенного вещества, содержащиеся в поверхностном слое, снижают эффективную поверхность раздела раствор – пар. Рисунок 16 иллюстрирует это явление.

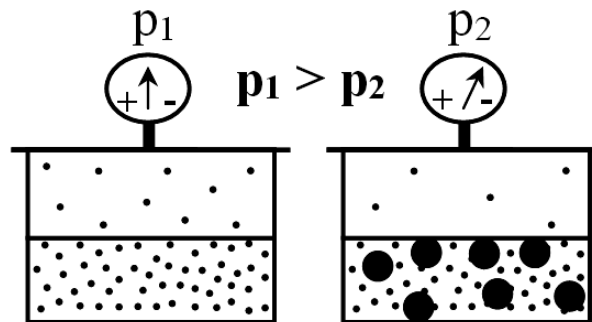


Рисунок 16. Понижение давления насыщенного пара над раствором

Чем выше концентрация растворённого вещества, тем ниже давление насыщенного пара над раствором. Данное явление для разбавленных растворов выражается *первым законом Рауля*:

Относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0},$$

где P_0 и P – давление насыщенного пара над чистым растворителем и раствором, n_0 и n – число молей растворителя и растворенного вещества соответственно.

Вследствие понижения давления насыщенного пара над раствором происходит изменение температур его замерзания и кипения по сравнению с чистым растворителем. На рис.17 представлены изменения, наблюдаемые на диаграмме состояния воды при образовании ее раствора с нелетучим компонентом:

- Кривая $O'A'_2$, описывающая равновесие жидкость ↔ пар для раствора, лежит ниже, чем на диаграмме состояния чистой воды (кривая OA_2). Поэтому **точка кипения раствора при постоянном давлении сдвигается в область высоких температур.**
- Кривая $O'A'_1$, соответствующая равновесию лед ↔ жидкость для раствора смещается в область низких температур относительно кривой OA_1 на диаграмме состояния чистой воды. Это значит, что **при одинаковом давлении раствор будет замерзать при более низкой температуре, чем чистый растворитель.**
- Чем ниже давление насыщенного пара, то есть чем выше концентрация раствора, тем дальше тройная точка (O) сдвигается в область низких температур (O').

Таким образом, раствор замерзает при более низкой, а кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель. Водные растворы при атмосферном давлении замерзают при температуре ниже 273 К (0°C), а кипят при температуре выше 373 К (100 °C). Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов выражаются *вторым законом Рауля*:

Разность между температурой замерзания чистого растворителя и раствора, а также их температурами кипения возрастает с повышением концентрации раствора

$$\Delta t_{зам} = K c_m, \quad \Delta t_{кип} = E c_m,$$

где $\Delta t_{зам}$ и $\Delta t_{кип}$ – разность между температурами замерзания и кипения раствора и растворителя соответственно, c_m – моляльная концентрация раствора, K – криоскопическая константа, E – эбулиоскопическая константа.

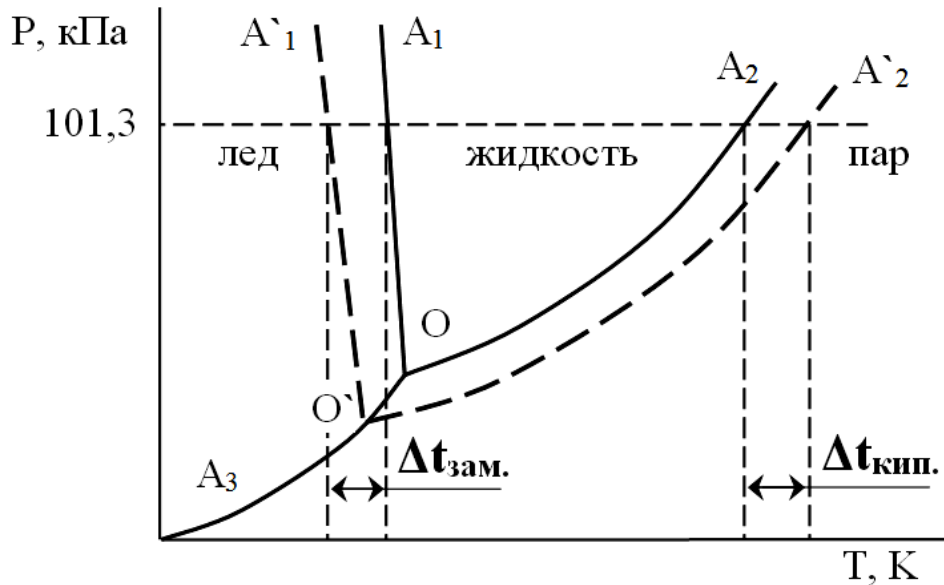


Рисунок 17. Диаграмма состояния воды (кривые равновесия OA_1 , OA_2 , OA_3) и водного раствора нелетучего вещества (кривые равновесия $O'A'_1$, $O'A'_2$ – обозначены пунктиром)

Криоскопическая («cryos» – холод) и эбулиоскопическая («ebulio» – вскипать) константы характеризуют только растворитель и не зависят от химической природы растворенного вещества. **Криоскопическая константа** показывает, на сколько градусов понижается температура замерзания раствора концентрацией 1 моль/кг по сравнению с чистым растворителем. Значение K для воды составляет 1,86 град·кг/моль. **Эбулиоскопическая константа** показывает, на сколько градусов повышается температура кипения раствора концентрацией 1 моль/кг по сравнению с чистым растворителем. Значение E для воды равно 0,52 град·кг/моль. Температуры замерзания и кипения растворов в градусах Цельсия вычисляются по уравнениям:

$$t_{зам} = 0 - K c_m, \quad t_{кип} = 100 + E c_m.$$

Явление понижения температуры замерзания водных растворов играет определяющую роль в жизнестойкости биологических систем при пониженной температуре. Так как переход воды

из жидкой фазы в лед сопровождается увеличением объема, то, например, при отсутствии растворенных веществ в клеточном соке замерзание его вызвало бы разрыв клеточных тканей и гибель растения. Присутствие же растворенных веществ снижает, иногда значительно, температуру замерзания клеточного сока, что определяет устойчивость растения к действию низких температур. Понижение температуры замерзания водных растворов используется при приготовлении антифризов (незамерзающих жидкостей), создании низких температур в технике, лабораторной практике и т. д.

Диффузия и осмос

При функционировании биологических систем, а также в неживой природе растворы являются основными проводящими фазами, в которых осуществляется транспорт компонентов, принимающих участие в протекании реакций, в обмене веществ, лежащих в основе почвенного плодородия, деструкции и образования горных пород и т.д. Перенос веществ в растворах осуществляется путем диффузии.

Диффузия – это самопроизвольный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента их концентрации в растворе. Процесс диффузии описывается уравнением первого закона Фика:

Количество диффундирующего вещества dn в направлении от большей концентрации к меньшей за время $d\tau$, прямо пропорционально площади сечения S , через которое проходит диффузия, и градиенту концентрации

$$\frac{dC}{dx} :$$

$$\frac{dn}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx} ,$$

где x – длина пути диффузии, а знак минус в правой части уравнения указывает на уменьшение концентрации. Коэффициент диффузии (D , м²/с) характеризует химическую природу диффундирующего вещества и зависит от температуры и в некоторой степени от концентрации раствора.

В случае установления стационарного режима диффузии градиент концентрации $\frac{dC}{dx}$ есть величина постоянная и его можно заменить отношением $\frac{C_0 - C}{x}$, где x – толщина диффузионного слоя, C_0 и C – концентрации вещества на границах этого слоя.

Скорость диффузии обычно выражают потоком массы J , то есть количеством вещества, диффундирующего через границу площади сечения в единицу времени:

$$J = \frac{dn}{S \cdot d\tau} = D \frac{C_0 - C}{dx}$$

Таким образом, в стационарном процессе скорость диффузии прямо пропорциональна разности концентраций вещества и обратно пропорциональна толщине слоя диффузии.

По сравнению с другими сопутствующими процессами (химическая реакция, растворение) диффузия является гораздо более медленным процессом. Известно, что при одновременном протекании нескольких стадий общая скорость химического процесса определяется его самой медленной (лимитирующей) стадией. Поэтому диффузия часто определяет общую скорость процесса, как в гомогенных, так и в гетерогенных системах. Биологические системы являются гетерогенными, и поэтому диффузионный перенос в них играет значительную роль при протекании обмена веществ.

Рассмотрим гетерогенную систему, состоящую из двух фаз, например, корень растения и окружающий его почвенный раствор (рис. 18). Концентрация вещества в массе раствора C_0 . Поток диффузии направлен к поверхности корня, через которую происходит поглощение растением питательных веществ. Скорость перехода границы раздела веществом выше, чем скорость диффузии и поэтому концентрация вещества у поверхности C_S ниже, чем в массе раствора. Если же вещество впитывается мгновенно, то $C_S = 0$ и тогда скорость диффузии $J = D \frac{C_0}{x}$.

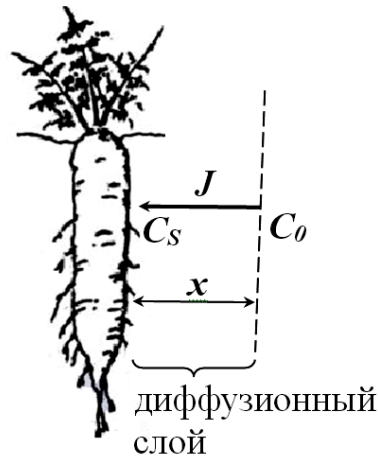


Рисунок 18. Диффузия вещества в системе
раствор – корень растения.

Данная зависимость позволяет, например, обосновать преимущество применения двойного суперфосфата ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) перед фосфоритом (в основном $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) в качестве минерального удобрения на почвах с нормальной кислотностью. Так как скорость растворения высока, то за концентрацию вещества в массе раствора C_0 можно принять его растворимость. Коэффициенты диффузии веществ в воде различаются не столь сильно и поэтому можно считать, что в случае фосфорита и двойного суперфосфата они примерно равны. Так как толщина диффузионного слоя в обоих случаях одна и та же, то, учтя это обстоятельство, найдем отношение скоростей поступления молекул к поверхности корня.

$$\frac{J_{\text{с.ф.}}}{J_{\text{ф.}}} = \frac{C_0(\text{с.ф.})}{C_0(\text{ф.})}$$

где *с.ф.* – двойной суперфосфат, *ф.* – фосфорит. Растворимость двойного суперфосфата при 20 °С равна $5,0 \cdot 10^{-2}$, а фосфорита – $2,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Подставив эти данные в уравнение, получим

$J_{\text{с.ф.}} / J_{\text{ф.}} = 2000$. То есть поток массы двойного суперфосфата через границу раствор – корень растения в 2000 раз выше, чем для фосфорита.

Диффузия является причиной проявления некоторых других свойств, характерных для биологических систем. Биологические системы представляют собой гетерогенные многокомпонентные образования, обмен веществ в которых проходит благодаря наличию клеточных мембран, способных пропускать од-

ни и задерживать другие вещества. В 1748 г. Нолле, исследуя свойства свиного пузыря, впервые обнаружил, что растворитель (вода) проходит через мембрану из разбавленного раствора в более концентрированный. Перенос воды через мембрану осуществляется под действием разности ее концентраций по обе стороны мембраны. Концентрация воды в более разбавленном растворе выше, а в более концентрированном ниже, и поэтому перенос воды проходит в раствор с большей концентрацией. Так было открыто явление, которое впоследствии было названо **осмосом**.

Осмозом называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя (воды) через полупроницаемую мембрану из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией. Наблюдать явление осмоса можно на установке, схема которой показана на рис.19. В левом пространстве прибора находится раствор водорастворимого вещества с относительно большой молекулярной массой (глюкоза, сахароза и т. д.), а в правом – сильно разбавленный раствор того же вещества (рис.19а). Поры в мембране достаточно велики для прохождения молекул воды, но не пропускают молекулы растворенного вещества. В начальный момент скорость переноса воды из правой части сосуда в левую больше, чем ее скорость в обратном направлении. Поэтому высота столба жидкости в левой части сосуда увеличивается (рис.19б).

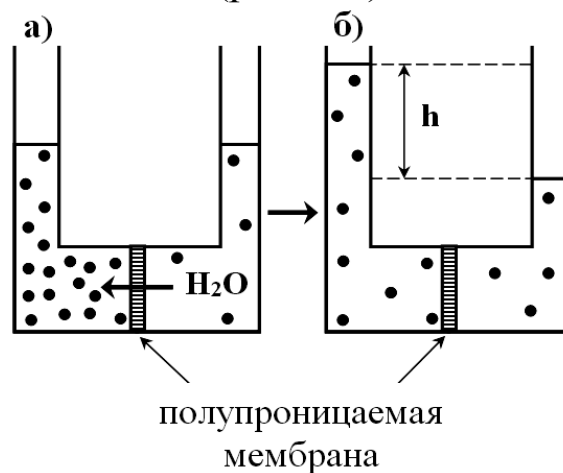


Рисунок 19. Явление осмоса.

Это продолжается до тех пор, пока не будет достигнуто динамическое равновесие и концентрации не выравняются. В результате в левой части образуется столб жидкости, который будет оказывать гидростатическое давление на мембрану и ни-

жележащие слои раствора, равное gh , где h – разность высот столбов в левой и правой частях прибора, g – ускорение свободного падения. Если первоначально к левой части прибора приложить это давление, то перенос молекул воды через мембрану будет исключен. **Гидростатическое давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы задержать осмос, называется осмотическим давлением раствора.**

В 1877 г. В. Пфеффер показал, что при постоянной температуре произведение осмотического давления растворителя, содержащего одну и ту же массу вещества, является постоянной величиной. Позже Я. Вант-Гофф на основании обобщения результатов по исследованию осмоса выявил, что величина осмотического давления для разбавленных растворов не зависит от природы растворителя, а определяется разностью концентраций растворов, разделенных мембраной, а также температурой. На основании этого им открыт закон, носящий его имя:

$$\pi = c_m \cdot R \cdot T,$$

где π – осмотическое давление, c_m – молярная концентрация вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. По виду **закон Вант-Гоффа** совпадает с уравнением состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона), что указывает на аналогию поведения разбавленных жидких растворов с газами.

Осмотическое давление разбавленного раствора равно тому газовому 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 справедлив до молярных концентраций 0,01 моль/л. Если же концентрация раствора выше, то следует использовать ее моляльные значения (моль/кг растворителя).

Осмотические явления играют важную роль в жизни клетки. Каждая клетка отделена от внешней среды полупроницаемой мембраной, которая пропускает воду и практически не пропускает многие растворенные в воде вещества (рис. 20). Обычно протоплазма содержит достаточно большое количество растворенных веществ при невысоком содержании их во внешнем рас-

творе. Поэтому вода будет проходить внутрь клетки, вызывая увеличение ее объема.

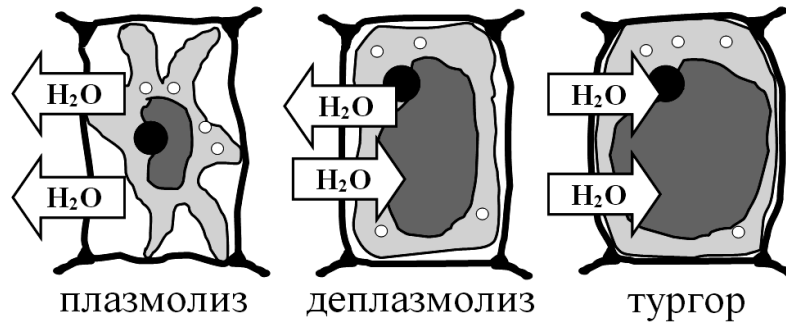


Рисунок 20 Осмотические явления в системе «клетка – раствор».

В результате клетка переходит в состояние осмотического напряжения, обусловленного осмотическим давлением, которое называется **тургором**. Нормальные растительные и животные клетки всегда находятся в состоянии тургора. Растворы, концентрация которых, а следовательно, и осмотическое давление ниже, чем в клетке, называются **гипотоническими**. Если концентрация внешнего раствора выше, чем концентрация веществ в протоплазме, то происходит перенос воды из клетки, протоплазма уменьшается в объеме. Это явление называется **плазмолизом**. Растворы, концентрация которых, а следовательно, и осмотическое давление выше, чем в клетке, называются **гипертоническими**. Если молярные концентрации веществ вне и внутри клетки равны, то такие растворы называются **изотоническими**.

В клетках растений осмотическое давление достигает 0,5 - 2 МПа, а у некоторых растений, обитающих на засоленных почвах, оно может достигать 17 МПа. В точке роста злаков осмотическое давление достигает 5 МПа. Корни растения содержат больше растворенных веществ, чем почвенный раствор, и поэтому активно всасывают воду и питательные вещества. Гипертоническая болезнь связана с плазмолизом клеток мозга человека, поэтому рекомендуется употреблять в пищу как можно меньше поваренной соли. Раствор, использующийся при постановке капельниц, содержит 0,9 % NaCl, и является изотоническим относительно крови человека.

5.3 Свойства растворов электролитов

При исследовании свойств растворов было замечено, что растворы некоторых веществ не подчиняются законам Рауля и Вант-Гоффа. Измерения осмотического давления и температур замерзания и кипения растворов этих веществ показали, что при одной и той же молярной концентрации отношения экспериментальных результатов к данным, рассчитанным по законам Рауля и Вант-Гоффа, составляют одну и ту же величину, значение которой больше 1. Поэтому в уравнения, описываемые законами Вант-Гоффа и Рауля, был введен поправочный множитель i , названный **изотоническим коэффициентом**.

$$\pi = i C R T; \quad \Delta t_{\text{зам}} = i K c_m; \quad \Delta t_{\text{кип}} = i E c_m.$$

При объяснении причин этих явлений Аррениус выдвинул предположение, что в данных растворах молекулы распадаются на более мелкие частицы. Такие вещества были названы электролитами. На основании этого в 1886 г. Аррениус совместно с Оствальдом и Вант-Гоффом разработал теорию электролитической диссоциации, согласно которой при образовании раствора молекулы вещества в индифферентном растворителе диспергируются на более мелкие частицы, обладающие зарядом и называемые ионами.

Данный взгляд обладал рядом недостатков, которые были учтены Менделеевым в 1887 г. при создании химической (гидратной) теории растворов, основу которой составили представления о химическом характере растворения веществ. Согласно этой теории растворение сопровождается химическим взаимодействием растворителя и вещества с образованием соединений – сольватов (или гидратов, если растворитель вода), способных менять свой состав и свойства при изменении температуры и концентрации раствора. В 1890 г. Каблуков и Кистяковский в результате синтеза представлений Аррениуса и Менделеева сформулировали современные **положения теории электролитической диссоциации** веществ в водных растворах:

1. Электролиты способны при растворении в соответствующих растворителях диссоциировать на противоположно заряженные частицы – ионы.

2. Процесс диссоциации молекул электролитов на ионы – обратим.
3. В электрическом поле положительно заряженные катионы перемещаются к катоду, а отрицательно заряженные анионы – к аноду.
4. Образующиеся в результате диссоциации молекул ионы гидратированы, то есть окружены гидратной оболочкой из молекул растворителя.

Под гидратацией подразумевают диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия молекул воды с ионами, приводящие к образованию координационных или водородных связей (рис.21).

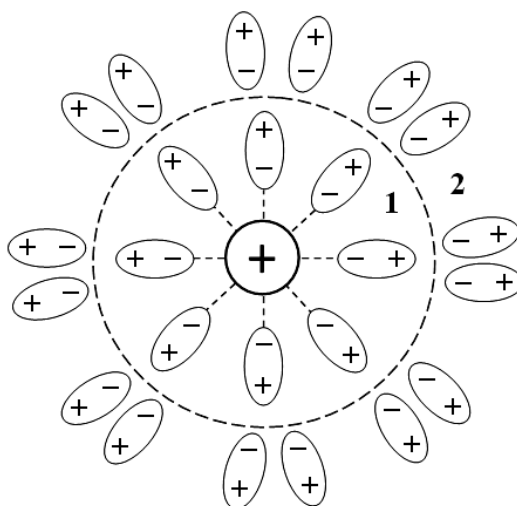


Рисунок 21. Строение гидратной оболочки катиона. 1 – плотная часть, 2 – диффузный слой гидратной оболочки.

Молекулы воды, находящиеся в плотной части гидратной оболочки наиболее прочно связаны с ионом, стабилизируя его состояние вне кристаллической решетки или молекулы вещества. Количество молекул воды, входящее в плотную часть гидратной оболочки составляет **число гидратации иона** и зависит от размера и заряда частицы, а также концентрации раствора. Молекулы диффузного слоя подвижны и способны обмениваться местами с такими же молекулами растворителя из объема раствора.

5. При растворении электролиты диссоциируют на ионы не полностью. Доля молекул, распавшихся в состоянии рав-

новесия на ионы, количественно характеризуется **степенью электролитической диссоциации (α)**:

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{n}{n + n_0},$$

где n – число продиссоциировавших молекул, N – общее число молекул, n_0 – число непродиссоциировавших молекул.

Степень электролитической диссоциации выражается в долях единицы или в процентах. Если вещество в растворе не диссоциирует (неэлектролит), то $n = 0$ и $\alpha = 0$. При диссоциации некоторого числа частиц, отличного от нуля $0 < \alpha \leq 1$. Степень диссоциации связана с величиной изотонического коэффициента уравнением:

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1},$$

где ν – число ионов, которые могут образоваться при полной диссоциации молекул.

По величине степени диссоциации, которую вещества проявляют при 25° С в растворах с концентрацией 0,1 моль/л, Аррениус разделил электролиты на:

слабые ($\alpha < 3\%$), **средние** ($3\% < \alpha < 30\%$) и **сильные** ($\alpha > 30\%$).

К слабым электролитам относятся практически все органические кислоты (муравьиная, уксусная и др.), некоторые неорганические кислоты (угольная, сероводородная, циановодородная и др.), нерастворимые в воде основания и гидроксид аммония, а также амфолиты. К сильным электролитам относятся серная, хлороводородная, азотная кислоты, щелочи (гидроксиды натрия, калия, бария и др.), а также практически все соли.

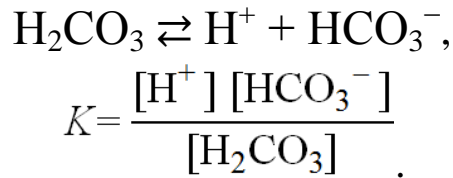
Процесс диссоциации электролита АВ можно записать как



При диссоциации электролитов устанавливается равновесие, которое количественно характеризуется константой равновесия (константа диссоциации или ионизации):

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}.$$

Например, при диссоциации угольной кислоты:



Степень диссоциации слабого электролита связана с его константой по **закону разбавления Оствальда**:

$$K = \frac{C \cdot \alpha^2}{1 - \alpha},$$

где c – концентрация электролита. Если $\alpha \ll 1$, выражение закона разбавления Оствальда упрощается: $K = C \cdot \alpha^2$.

Аррениус предполагал, что как слабые, так и сильные электролиты в растворах распадаются на ионы не полностью. Однако, если теория электролитической диссоциации для слабых электролитов была подтверждена большим количеством фактов, то для сильных электролитов наблюдались значительные отклонения от закона действующих масс. Было установлено, что константа диссоциации сильных электролитов, рассчитанная по приведенному уравнению, зависит от концентрации и при ее повышении уменьшается.

В 1923 г. П. Дебай и Э. Хюккель предложили **теорию сильных электролитов**, согласно которой эти электролиты в растворах полностью распадаются на ионы ($\alpha = 1$). В основу теории сильных электролитов положена модель строения их растворов. В основе модели лежат следующие положения.

1. В растворах сильных электролитов действуют электростатические силы притяжения между разноименными и отталкивания между одноименными ионами.
2. Вокруг каждого иона образуется **«ионная атмосфера»**, состоящая из ионов противоположного знака.
3. Каждый из ионов «ионной атмосферы» находится в окружении другой «ионной атмосферы» и поэтому раствор сильного электролита можно рассматривать как систему равномерно распределенных разноименных ионов, каждый из которых находится в центре силового поля, создаваемого окружающими ионами.

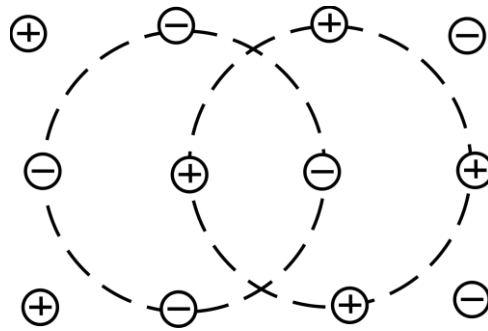


Рисунок 22. Модель раствора сильного электролита и схема взаимодействия «ионных атмосфер»

Таким образом, ионы в растворе расположены как в кристалле, но на значительно большем расстоянии. При этом молекулы растворителя ослабляют взаимодействие между ионами. В сильно разбавленных растворах взаимодействие между ионами незначительно и $\alpha = 1$. Однако при увеличении концентрации взаимодействие между ионами усиливается, что снижает скорость их движения. Это хорошо иллюстрируется снижением скорости движения ионов в поле постоянного электрического тока (рис. 23). Под действием поля центральный ион движется к одному полюсу, а «ионная атмосфера» – к другому. Происходит торможение ионов, чему способствует также наличие у ионов гидратных оболочек. Чем выше концентрация раствора, тем плотнее «ионная атмосфера» и тем медленнее движутся ионы.

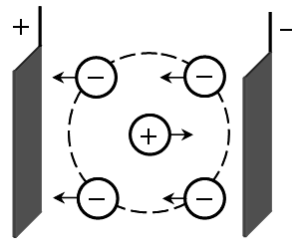


Рисунок 23. Движение ионов сильного электролита в поле постоянного тока

Межионные взаимодействия уменьшают осмотическое давление, $\Delta t_{зам}$ и $\Delta t_{кун}$ растворов и тем самым значение изотонического коэффициента. Создается впечатление, что в растворе находится меньше ионов, чем в действительности. Поэтому вычисленная из значения изотонического коэффициента степень диссоциации является не истинной, а кажущейся. Соответствующая этой степени диссоциации **эффективная концентрация** называется **активностью**. Активность отличается от концен-

трации тем, что в ней учтены силы межионного взаимодействия в растворах. В настоящее время расчеты свойств сильных электролитов проводятся с использованием понятия активности как электролитов, так и отдельных ионов.

Активность (a) связана с истинной концентрацией (C) выражением:

$$a = f \cdot C,$$

где f – коэффициент активности. Величина f включает поправку на силы взаимодействия между ионами в растворе и обычно определяется экспериментальным путём. Значение коэффициента активности изменяется в пределах $0 < f \leq 1$. В сильно разбавленных растворах $f = 1$ и $a = C$, но с повышением концентрации $f < 1$ и тем меньше, чем выше концентрация.

Активность иона в зависимости от концентрации других ионов может быть рассчитана, если использовать значение ионной силы раствора. **Ионной силой** раствора электролита (μ) называется величина, равная полусумме произведений концентраций (C) каждого из ионов на квадрат их заряда z :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 \cdot C$$

Она увеличивается с повышением концентрации, что приводит к снижению коэффициентов активности ионов. Коэффициент активности не зависит от химической природы иона и одинаков для всех равнозарядных ионов при определенной ионной силе раствора (таблица 3). Коэффициенты активности ионов в водах с низким солесодержанием (до 0,2 г/л или 0,01 моль/л) близки к 1, однако при расчетах свойств воды с большим солесодержанием их необходимо учитывать. Зависимость коэффициента активности иона от ионной силы (при μ до 0,01) описывается уравнением:

$$\lg f = -0,5z^2 \sqrt{\mu},$$

а в растворах с ионной силой от 0,01 до 0,5 – по уравнению:

$$\lg f = -\frac{0,5z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}.$$

Таблица 3. Коэффициенты активности (f) ионов с различным зарядом при различной ионной силе

Ионная сила раствора	f		
	однозарядные	двухзарядные	трехзарядные
0,00	1	1	1
0,001	0,96	0,87	0,72
0,002	0,95	0,81	0,63
0,005	0,92	0,72	0,48
0,01	0,89	0,63	0,35
0,02	0,87	0,57	0,28
0,05	0,81	0,43	0,15
0,10	0,76	0,34	0,084
0,20	0,70	0,24	0,041
0,50	0,62	0,15	0,014

Верхний предел применимости этого уравнения 50 ммоль/л, что отвечает солесодержанию воды до нескольких граммов в литре и соответствует солоноватым водам.

Закономерности, вытекающие из теории сильных электролитов, применимы для расчета свойств растворов, образующихся в естественных условиях. Природные воды соприкасаются с горными породами (силикатами, карбонатами и др.), которые являются практически нерастворимыми. Однако абсолютно нерастворимых в воде веществ нет, и для них используется термин «малорастворимые электролиты». Контакт воды с поверхностью малорастворимого электролита, например CaCO_3 , начинается с его растворения с образованием ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Вследствие малой растворимости карбоната кальция величина его поверхности при этом практически не изменяется и поэтому скорость растворения v_1 является постоянной величиной: $v_1 = k_1$, т.к. концентрацию твердого CaCO_3 можно приравнять к единице. Повышение концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} в растворе приводит к протеканию обратной реакции – переходу ионов из раствора на поверхность с образованием CaCO_3 . Скорость такой реакции v_2 зависит от активности ионов и выражается уравнением:

$$v_2 = k_2 \cdot a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}},$$

где k_2 – константа скорости обратной реакции.

В состоянии динамического равновесия скорости выравниваются $v_1 = v_2$, образуется насыщенный раствор, и тогда

$$k_1 / k_2 = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}.$$

Отношение k_1/k_2 является постоянной величиной (K_S) и называется **константой произведения растворимости**.

K_S – это произведение активностей ионов малорастворимого электролита в его насыщенном растворе при определенной температуре:

$$K_S = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}.$$

В таблице 4 приведены некоторые значения K_S .

Таблица 4. Константы произведения растворимости (K_S) некоторых электролитов при 20 °С

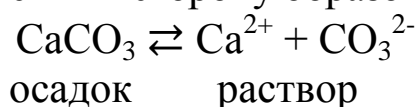
Электролит	K_S	Электролит	K_S
AgCl	$1,6 \cdot 10^{-10}$	Fe(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-38}$
Al(OH) ₃	$1,9 \cdot 10^{-33}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-58}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MgCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Mg(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-12}$
Ca(OH) ₂	$3,1 \cdot 10^{-5}$	MnCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-10}$
CuCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-10}$	PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
FeCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-11}$	ZnCO ₃	$6,0 \cdot 10^{-11}$
Fe(OH) ₂	$4,8 \cdot 10^{-16}$	Zn(OH) ₂	$5,0 \cdot 10^{-17}$

Вследствие того, что растворимость малорастворимых соединений невелика, равновесный раствор представляет собой сильно разбавленный раствор, в котором коэффициенты активности ионов и степень диссоциации близки к 1. Малорастворимые вещества являются сильными электролитами и тогда активности могут быть заменены на концентрации $K_S = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$. Зная величину константы произведения растворимости, можно определить растворимость вещества, и наоборот, из растворимости электролита можно вычислить K_S .

Для бинарного электролита, например, CaCO₃, BaSO₄ или AgCl концентрации противоположно заряженных ионов в растворе равны. Обозначив концентрацию ионов x , получим $K_S = x^2$;

$x = \sqrt{K_S}$. Так как при растворении одного моля такого электролита образуется по одному молю катионов и анионов, то молярная концентрация электролита в растворе тоже равна x . Умножив эту величину на молярную массу электролита (M), получим величину растворимости S данного соединения: $S = M\sqrt{K_S}$.

Если в растворе содержится хорошо растворимый электролит, в составе которого имеется ион одноименный с ионом малорастворимого электролита, то растворимость последнего уменьшается. Это происходит в результате смещения диссоциации малорастворимого соединения в сторону образования осадка:



Если же в раствор ввести другой хорошо растворимый сильный электролит, не содержащий одноименных ионов с ионами малорастворимого соединения, то вследствие увеличения ионной силы раствора коэффициенты активности уменьшаются, что приводит к повышению концентрации ионов малорастворимого электролита, то есть растворимости. Это явление называется **солевым эффектом**.

Изменение растворимости малорастворимых электролитов может происходить также при изменении кислотности среды. Это имеет место, если ионы малорастворимого электролита способны образовывать хорошо растворимые соединения. Например, ранее (раздел 3) было показано, что при взаимодействии кислотного оксида диоксида углерода в водной среде с карбонатными горными породами. Растворение карбоната кальция приводит к образованию карстовых пустот в породе. Обратные реакции лежат в основе образования в этих пещерах карбоната кальция в виде сталактитов и сталагмитов.

5.4 Кислотно-основное равновесие в водных растворах

Вода является очень слабым электролитом. Степень диссоциации молекул химически чистой воды при 22°C составляет $1,8 \cdot 10^{-9}$ или $1,8 \cdot 10^{-7}$ %. Процесс диссоциации воды описывается следующим уравнением:



Вследствие низких значений активностей ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе ($f = 1$), их можно заменить величинами концентраций. Тогда константа диссоциации K_{H_2O} будет равна:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Экспериментально установлено, что $K_{H_2O} = 1,86 \cdot 10^{-16}$ при 22°C . Так как степень диссоциации воды крайне низка, то можно считать, что практически все молекулы воды недиссоциированы, а концентрация ее недиссоциированных молекул – величина постоянная. Один литр воды имеет массу 1000 г, а молярная концентрация воды в воде будет равна $1000/18 = 55,56$ моль/л. Подставив числовые значения в уравнение и проведя математические расчеты, получим:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} = K_w$$

Произведение концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и водных растворах при определенной температуре есть величина постоянная и называется ионным произведением воды (K_w). Так как ионное произведение воды постоянная величина, то увеличение содержания в растворе одного из составляющих его ионов (H^+ или OH^-) ведет к соответствующему снижению содержания концентрации другого. При равенстве концентраций $[H^+] = [OH^-]$ реакция среды нейтральная, если $[H^+] > [OH^-]$, то среда будет кислой, а при $[H^+] < [OH^-]$ – щелочной. Так как концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов выражены отрицательной степенью числа 10, это создает неудобства при расчете концентрации. Серенсен в 1920 г. ввел новое понятие «рН», где концентрация ионов водорода выражается в виде ее десятичного логарифма:

$$pH = -\lg [H^+].$$

Величина рН раствора – это отрицательный десятичный логарифм равновесной концентрации ионов водорода в этом растворе. Аналогичным образом концентрация гидроксид-ионов может быть выражена как $pOH = -\lg [OH^-]$. Логарифми-

рование уравнения ионного произведения воды и перемена знака дают:

$$-\lg [\text{H}^+] - (-\lg [\text{OH}^-]) = 14.$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

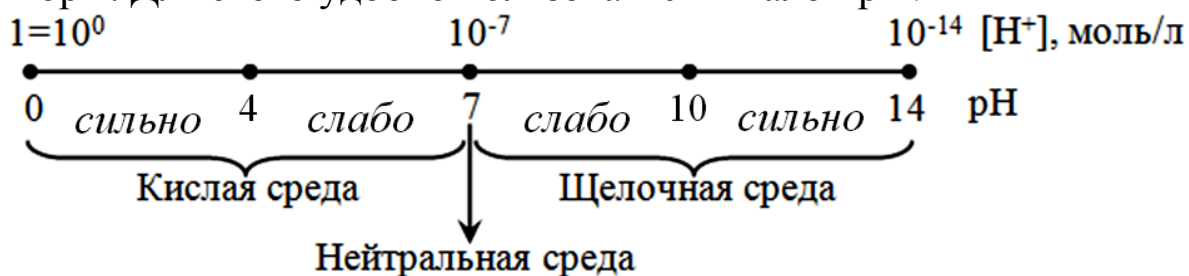
На практике величиной pOH не пользуются, так как она зависит от pH, значения которого достаточно, чтобы охарактеризовать кислотность или щелочность раствора.

На величину K_w значительное влияние оказывает температура. С повышением температуры увеличивается степень диссоциации воды, а следовательно, и значение K_w . В таблице 5 показаны зависимости K_w и pH, характеризующего нейтральную среду, от температуры.

Таблица 5. Зависимости K_w и pH от температуры

T, K	K_w	pH
273	$1,139 \cdot 10^{-16}$	7,97
291	$5,702 \cdot 10^{-15}$	7,11
298	$1,008 \cdot 10^{-14}$	6,99
323	$5,474 \cdot 10^{-14}$	6,63
373	$5,900 \cdot 10^{-13}$	6,12

В зависимости от степени отклонения величины pH от нейтральной среды условно принято выделять слабокислые, сильнокислые, слабощелочные и сильнощелочные водные растворы. Для этого удобно пользоваться шкалой pH:



Сильнокислые или сильнощелочные растворы содержат достаточно большие количества свободных кислот или оснований. Слабокислые и слабощелочные растворы содержат либо кислоты и основания в малых концентрациях, либо соли, способные вступать в реакции гидролиза. Вычисление pH для растворов с концентрацией H^+ или OH^- -ионов более 10^{-3} моль/л должно проводиться с учетом коэффициентов активности.

Шкала рН не ограничивается пределами от 0 до 14. Например, концентрированные растворы минеральных кислот могут иметь значения рН меньше 0, а щелочей больше 14. Присутствие в растворе органических растворителей понижает степень диссоциации воды и рН такого раствора может быть гораздо выше 14. Существующие приборы для измерения рН (иономеры, рН-метры и др.), позволяют измерять рН растворов в пределах от -1 до +19.

Значение величины рН важно для оценки качества воды. Величина рН большинства поверхностных вод колеблется в пределах 6,5 - 8,5. Подземные воды могут иметь более низкие значения. Такими являются, например, железосодержащие рудничные воды, а также воды болот, содержащие значительное количество гумусовых кислот. Водные вытяжки из черноземов различного типа имеют слабокислую, а из солонцовых почв – слабощелочную реакцию.

Для данного конкретного водного объекта обычно значение рН постоянно. Это связано с присутствием в водах буферной системы, включающей растворенный диоксид углерода и гидрокарбонаты. Поэтому отклонение от известного постоянного значения рН служит признаком загрязнения воды. Дистиллированная вода при соприкосновении с воздухом вследствие растворения CO_2 имеет слабокислую реакцию (рН \approx 5,6). Морская и океаническая воды имеют рН в пределах 8,2 - 8,5.

Классификация кислот и оснований по отношению к воде

Как было показано выше, сильные электролиты диссоциируют на ионы полностью, а активность их ионов зависит от концентрации в растворе. Вследствие этого процесс диссоциации сильных кислот может быть записан как



Реакция направлена только в сторону образования ионов, и поэтому к такой системе нельзя применить закон действующих масс. Слабые электролиты диссоциированы лишь частично, и наряду с диссоциацией их молекул протекает обратная реакция

– взаимодействие ионов с образованием молекул. Для таких систем можно записать уравнение, характеризующее равновесие:



Применив закон действующих масс, найдём значение константы равновесия K :

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

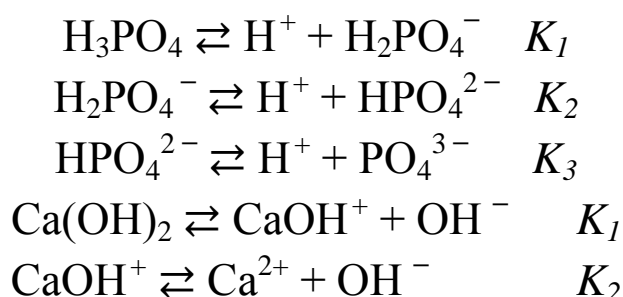
Аналогичным образом можно показать, что к диссоциации сильных оснований (KtOH) не применим закон действующих масс, а в растворе слабого основания устанавливается равновесие:

$$K = \frac{[\text{Kt}^+][\text{OH}^-]}{[\text{KtOH}]}$$

Полученные константы равновесия называются константами диссоциации слабых кислот и оснований. Так как содержание ионов в растворах слабых электролитов значительно ниже, чем недиссоциированных молекул, то значения констант диссоциации выражается величинами намного меньшими 1. Поэтому по аналогии с рН константу диссоциации принято выражать в логарифмическом виде:

$$\text{p}K = -\lg K$$

Чем меньше значение константы диссоциации кислоты или основания в растворе, тем больше значение рК. Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, например:



В таблице 6 приведены значения констант диссоциации и рК некоторых кислот и оснований в водных растворах. В случае если известно, какой электролит и в какой концентрации содержится в растворе, можно провести предварительный теоретический расчет рН этого раствора.

Таблица 6. Значения констант диссоциации и рК некоторых кислот и оснований в водных растворах

Название	Формула	K	рК
Кислоты			
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Метакремневая*	H_2SiO_3	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9
Молочная	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	3,86
Фтороводородная	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,17
Сернистая*	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,76
Циановодородная	HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Угльная*	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
Уксусная	CH_3COOH	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Ортофосфорная*	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
Основания			
Гидроксид аммония	NH_4OH	$1,86 \cdot 10^{-5}$	4,73
Метиламин	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{OH}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	2,28
Этиламин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	3,33

* - значение константы диссоциации многоосновных кислот по первой ступени.

В таблице 7 приведены примеры такого расчета для растворов сильных и слабых кислот и оснований. В расчетах можно использовать молярную (c_m) или нормальную (c_n) концентрации, между которыми существует взаимосвязь $c_n = n \cdot c_m$, где n – число эквивалентов вещества, участвующих в процессе. Для кислот n совпадает с числом отщепляющихся от молекулы катионов водорода, для оснований – с числом гидроксид анионов. Для электролитов, диссоциирующих только по первой ступени, $c_n = c_m$.

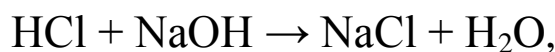
Таблица 7. Примеры расчёта рН растворов сильных и слабых кислот и оснований

Формула для расчета	Пример
Сильная кислота (HCl , HNO_3)	
$[\text{H}^+] = c_n;$ $\text{pH} = -\lg c_n$	$c_n(\text{HNO}_3) = 0,01 \text{ моль/л}$ $[\text{H}^+] = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л}$ $\text{pH} = -\lg 10^{-2} = 2$

Формула для расчета	Пример
Сильное основание (NaOH, KOH)	
$[\text{OH}^-] = c_n;$ $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]};$ $\text{pH} = 14 + \lg c_n$	$c_n(\text{KOH}) = 0,001 = 10^{-3} \text{ моль/л,}$ $\text{pH} = 14 + \lg 10^{-3} = 14 - 3 = 11$
Слабая кислота (HCN, HNO ₂)	
$[\text{H}^+] = c_n \cdot \alpha = \sqrt{K \cdot c_n},$ $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK} - \frac{1}{2} \lg c_n$	$c_n(\text{HCN}) = 0,01 = 10^{-2} \text{ моль/л,}$ $\text{pK}(\text{HCN}) = 9,21;$ $\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 9,21 - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 4,6 + 1 = 5,6$
Слабое основание (NH ₄ OH)	
$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K \cdot c_n}}$ $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK} + \frac{1}{2} \lg c_n$	$c_n(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,1 = 10^{-1} \text{ моль/л,}$ $\text{pK}(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,73;$ $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,73 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 11,14$

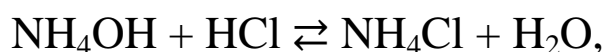
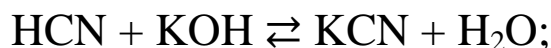
Гидролиз солей

При растворении в воде соли, образованные взаимодействием кислот и оснований различной силы, ведут себя по-разному. Если соль образована сильной кислотой и сильным основанием в результате реакции нейтрализации, например:



то при растворении ее в воде происходит распад на ионы, и их гидратация. Обратная реакция практически не осуществима, так как в правой части уравнения находится очень слабый электролит – вода, а в левой сильные электролиты, pH растворов таких солей близок к 7.

Соли, образованные при нейтрализации слабых кислот или оснований по реакциям:



реагируют с молекулами воды, так как в левых частях уравнений реакций содержатся слабые электролиты (HCN, NH₄OH). Поэтому в данных случаях возможно протекание обратных реакций. Реакции, идущие справа налево в данных уравнениях, – это **реакции гидролиза**. Таким образом, гидролиз можно рассматривать как реакцию, обратную реакции нейтрализации. Гидролиз вызывает нарушение равновесия диссоциации воды, и в результате ее реакция раствора может быть кислой или щелочной.

Гидролизом называется сдвиг равновесия диссоциации воды в присутствии анионов слабых кислот или катионов слабых оснований с образованием малодиссоциированных соединений (слабых электролитов).

При гидролизе солей могут наблюдаться следующие варианты.

1. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой.

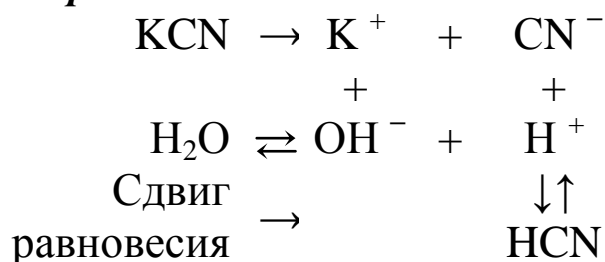
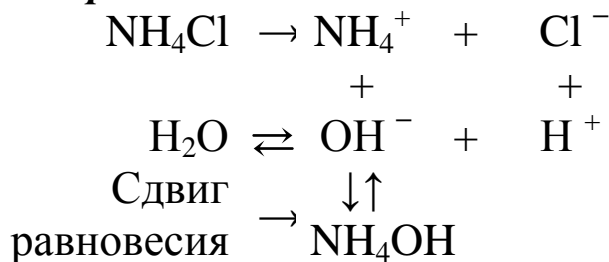


Схема иллюстрирует сдвиг равновесия диссоциации воды. Соль KCN – сильный электролит и диссоциирует полностью. Катион этой соли (K⁺) не может сдвинуть равновесие диссоциации воды, так как гидроксид калия тоже сильный электролит. Цианид-ионы (CN⁻), наоборот, связывают ион водорода с образованием слабой циановодородной кислоты. В результате среда образовавшегося раствора определяется наличием несвязанных гидроксид-ионов, и его pH находится в щелочной области.

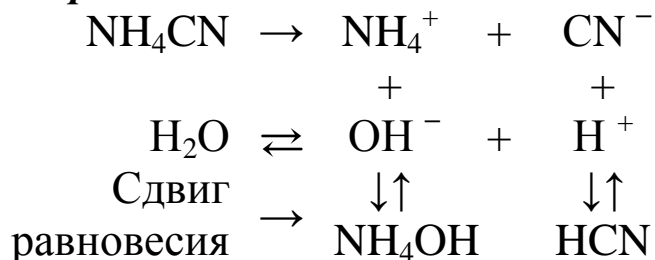
2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой.



В данном случае сдвиг равновесия диссоциации воды происходит из-за связывания гидроксид-ионов ионами NH_4^+ с образованием слабого электролита NH_4OH . Ионы водорода хлорид-ионами не связываются, так как хлороводородная кислота является сильной. В результате гидролиза рН раствора находится в кислой области.

Величину сдвига равновесия характеризует степень гидролиза. Чем слабее образующееся в результате гидролиза мало-диссоциированное соединение, тем сильнее сдвиг равновесия диссоциации воды и тем дальше от нейтрального значение рН раствора соли.

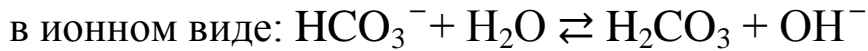
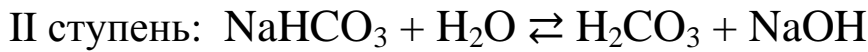
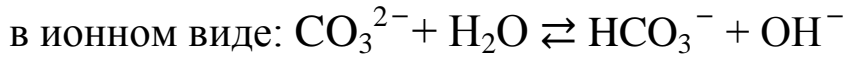
3. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой.



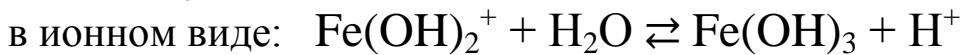
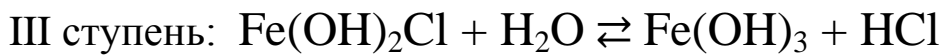
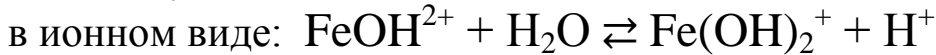
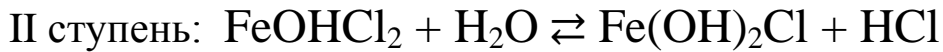
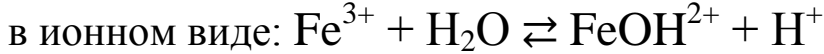
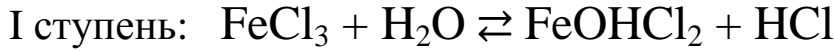
В данном случае продукты гидролиза представляют собой слабые электролиты. Поэтому оба они способствуют сдвигу равновесия диссоциации воды. Степень гидролиза таких солей практически близка к 100 %. Кислотность среды при этом формируется таким образом, что чем слабее образующийся электролит, тем в большей степени он сдвигает равновесие диссоциации воды. Если более слабой является образующаяся кислота, то рН раствора выше 7, а если более слабым является основание, то рН раствора ниже 7. Например, раствор ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) имеет рН = 7,00, так как константы диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония практически равны (табл. 6). Раствор цианида аммония имеет щелочную реакцию, так как рК циановодородной кислоты 9,21, а гидроксида аммония 4,73.

Соли, образованные многоосновными слабыми кислотами и сильными основаниями, а также многокислотными слабыми основаниями и сильными кислотами, гидролизуются ступенчато. Например, гидролиз карбоната натрия протекает следующим образом:





Гидролиз хлорида железа (III):



Гидролиз таких солей идет преимущественно по первой ступени, на которой реакция практически заканчивается.

Величины pH растворов гидролизующихся солей можно вычислить, если известна их концентрация в растворе. В таблице 8 показаны примеры расчёта pH для первой ступени гидролиза ($c_n = c_m$).

Таблица 8. Примеры расчёта pH растворов гидролизующихся солей

Формула для расчёта	Пример
Соль слабой кислоты и сильного основания (KCN, CH ₃ COONa)	
$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$	$c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,1 = 10^{-1}$ моль/л $\text{p}K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,75,$ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 4,75 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} = 8,88$
Соль слабого основания и сильной кислоты (NH ₄ Cl)	
$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{соли}}$	$c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,01 = 10^{-2}$ моль/л $\text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,73,$ $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} 4,73 - \frac{1}{2} \lg 10^{-2} = 5,14$
Соль слабого основания и слабой кислоты (NH ₄ CN)	
$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн}}$	$\text{p}K(\text{HCN}) = 9,21,$ $\text{p}K(\text{NH}_4\text{OH}) = 4,73$ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} 9,21 - \frac{1}{2} 4,73 = 9,24$

Так как гидролиз – процесс обратимый, то равновесие его реакций можно смещать вправо связыванием OH^- или H^+ -ионов добавлением в раствор соответствующих кислот или оснований. Увеличение температуры также повышает степень гидролиза. В случае приведенных выше реакций гидролиза температура способствует снижению растворимости CO_2 при разложении угольной кислоты в первом примере или хлороводорода при гидролизе солей железа во втором примере. Удаление продуктов реакции из системы смещает равновесие реакции вправо.

Буферные растворы

Буферность – это способность системы противостоять внешним воздействиям («buff» – смягчать удар). Многие технологические и большинство биохимических процессов протекают в условиях постоянных значений pH. Это обеспечивается присутствием в растворах веществ, способствующих стабилизации pH. **Буферным действием называется свойство растворов сохранять определенное значение pH при введении в них сильной кислоты или щелочи. Растворы, обладающие буферным действием, называются буферными смесями.**

Буферные растворы содержат компоненты, диссоциирующие с образованием одноименных ионов, но отличающихся по степени диссоциации. По химическому составу буферные смеси бывают нескольких видов.

1. Смесь слабой кислоты и ее соли, например, ацетатная ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), формиатная ($\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$).

2. Смесь слабого основания и его соли, например, аммонийная ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$).

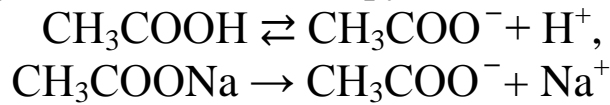
3. Смесь двух кислых солей, например, фосфатная ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$).

4. Смесь кислой и средней солей, например, карбонатная ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$).

5. Буферным действием обладают также достаточно концентрированные растворы кислот и оснований.

Механизм буферного действия заключается в том, что при добавлении в буферный раствор кислоты или щелочи его компоненты связывают ионы H^+ или OH^- в малодиссоциированные со-

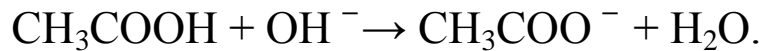
единения. Рассмотрим это на примере ацетатной буферной смеси. Компоненты буферной смеси диссоциируют согласно уравнениям:



Ацетат натрия как соль является сильным электролитом и диссоциирует полностью. Действие одноименного ацетат-иона подавляет диссоциацию слабого электролита – уксусной кислоты. Таким образом, концентрация ацетат-ионов в растворе определяется только диссоциацией соли, а уксусная кислота находится практически в недиссоциированном виде. Если к данной смеси добавить раствор кислоты, то при смещении равновесия ионы H^+ будут взаимодействовать с ацетат-ионами, образуя малодиссоциированное соединение – уксусную кислоту:



Если к раствору добавить раствор щелочи, то ионы OH^- взаимодействуют с тем небольшим количеством ионов H^+ , которые образуются при диссоциации уксусной кислоты, с образованием некоторого количества ацетат-ионов и воды:



Как уксусная кислота, образующаяся при добавлении в раствор H^+ -ионов, так и вода, образующаяся при добавлении OH^- -ионов, являются слабыми электролитами. Связывание ионов H^+ и OH^- компонентами буферной смеси предотвращает резкие изменения pH системы.

Несмотря на подавление диссоциации уксусной кислоты ацетат-ионами соли, величина pH раствора все же определяется степенью диссоциации кислоты в буферной смеси. Запишем уравнение константы диссоциации кислоты:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}.$$

Так как уксусная кислота практически недиссоциирована, то можно принять, что концентрация ее молекул равна общей концентрации кислоты $[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_k$. В этом случае содержание ацетат-ионов равно концентрации соли $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_c$. После подстановки этих данных в уравнение и математических преобразований получим:

$$pH = pK_{кисл} - \lg \frac{C_K}{C_C}.$$

Аналогичным образом можно показать, что для смеси, содержащей слабое основание и его соль, расчет pH может быть приведен по уравнению:

$$pH = 14 - pK_{осн} + \lg \frac{C_{осн}}{C_C}.$$

Таким образом, значение pH, создаваемое буферными смесями, зависит от силового показателя слабого электролита, входящего в состав смеси и от соотношения концентраций компонентов. Так как при разбавлении смеси концентрации компонентов изменяются одинаково, то разбавление практически не влияет на величину pH.

Буферное действие может проявляться в определенных пределах. Характеристикой буферных растворов является буферная емкость. **Буферная емкость выражается количеством моль-эквивалентов сильной кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на 1.** Буферная емкость тем больше, чем выше концентрация компонентов, образующих буферную смесь. Если сместить pH буферной смеси более чем на единицу, то происходит ее разрушение. Смещение pH буферной смеси в пределах единицы снижает буферную емкость по одному из компонентов, но повышает по другому. Так как буферное действие проявляется в пределах $pH \pm 1$, то каждая буферная смесь характеризуется пределом, в котором может быть использована. Так пределы действия ацетатной буферной смеси находятся при pH 4 - 6; формиатной – 3 - 5; аммонийной – 8 - 10; фосфатной – 6 - 8.

Буферные смеси играют большую роль при функционировании биологических систем. Состояние внутренней среды организмов в большей степени связано с концентрацией водородных ионов. Активность процессов, протекающих в тканях, зависит от pH. Изменение интервала pH может влиять на направление ферментативного процесса. Например, тканевые катепсины в нейтральной среде катализируют синтез белка, а в кислой его распад. Постоянство pH крови определяется фосфатной и кар-

бонатной буферными смесями. Последняя определяет рН крови в соответствии с уравнением:

$$\text{pH} = 6,35 - \lg \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Повышение содержания диоксида углерода в воздухе вызывает увеличение его растворимости в крови и смещение рН в кислую область, что нарушает нормальное протекание биохимических реакций. Аналогичным образом действует недостаток в питьевой воде гидрокарбонатов (HCO_3^- -ионов). Наиболее мощным является гемоглобиновый буфер – смесь гемоглобина, являющегося слабой кислотой, и его калиевой соли. Гемоглобиновый буфер обеспечивает около 75 % буферной емкости крови. Характерным для биологических систем является белковый буфер – смесь протеина и его соли.

При кондиционировании воды поддержание оптимальной величины рН также является необходимым. Биологическая очистка воды требует постоянства рН для нормального функционирования очищающих микроорганизмов. Так буферные свойства иловой воды определяются наличием карбонатной, аммонийной и фосфатной буферных смесей. Кислые и щелочные стоки, попадающие в водоемы, нейтрализуются карбонатной буферной системой природных вод ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$). В щелочной воде (рН > 8,5) буферные свойства природных вод определяются смесью карбонатов и гидрокарбонатов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

1. Растворы. Растворимость веществ. Растворимость газов в жидкостях.
2. Осмос. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.
3. Давление насыщенного пара над раствором. 1-й закон Рауля.
4. Диаграмма состояния чистых веществ. Правило фаз.
5. 2-й закон Рауля. Криоскопия и эбулиоскопия.
6. Растворы электролитов. Изотонический коэффициент. Сильные и слабые электролиты. Теория сильных электролитов.
7. Кислотно-основное равновесие в водных растворах. Ионное произведение воды. Понятие о рН.
8. Растворы сильных и слабых электролитов (кислот и оснований). Константа диссоциации. Формулы для расчета рН.
10. Гидролиз солей. Расчет рН растворов гидролизующихся солей.
11. Буферные системы. Буферная емкость. Расчет рН буферных смесей.

Раздел 6 ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Раздел «Электрохимия» включает два подраздела. Один из них содержит закономерности, характерные для растворов электролитов («Электропроводность растворов»), а другой – особенности электрохимических процессов на границе раздела фаз («Электрохимические процессы»).

6.1 Электропроводность растворов электролитов

Перенос электрических зарядов от одного полюса к другому под действием электрического поля называется **электрическим током**. Способность вещества проводить электрический ток называется **электропроводностью (проводимостью)**.

Различают два вида проводимости.

- **Электронная проводимость**, осуществляемая движением носителей заряда – электронов. Этот вид проводимости характерен для металлов, которые являются проводниками I рода.
- **Ионная проводимость**, которая реализуется за счет движения ионов в растворах электролитов, относящихся к проводникам II рода. По сравнению со скоростью электронов скорость движения ионов крайне мала.

Рассмотрим закономерности электропроводности растворов электролитов. Раствор, по которому протекает ток, является проводником. Согласно закону Ома сопротивление проводника R прямо пропорционально его длине l и обратно пропорционально площади его поперечного сечения S :

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

где ρ – удельное сопротивление.

Величина L , обратная сопротивлению раствора, называется его электропроводностью

$$L = \frac{1}{R} = \frac{S}{\rho \cdot l},$$

а величина, обратная его удельному сопротивлению, называется **удельной электропроводностью κ** :

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{R \cdot S}$$

Удельная электропроводность – это величина, обратная сопротивлению столба раствора длиной l и площадью поперечного сечения S . На практике наиболее часто используют размерность l в см, а S в см², поэтому удельную электропроводность измеряют в Ом⁻¹·см⁻¹ (См*·см⁻¹). Удельная электропроводность является важнейшей характеристикой свойств раствора электролита. Ее измерения проводят в специальных ячейках (рис. 24)

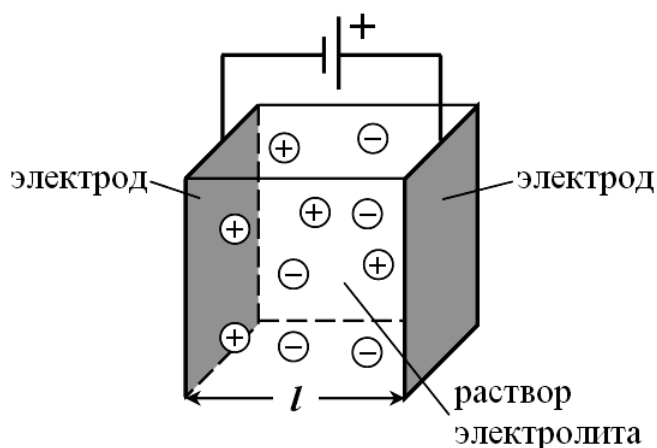


Рисунок 24. Ячейка для измерения электропроводности растворов

Факторами, определяющими величину электропроводности, являются, во-первых, концентрация электролита, т.е. количество носителей заряда – ионов, а во-вторых, скорость, с которой они движутся. Рассмотрим влияние этих факторов на электропроводность электролитов. На рис. 25 показаны типичные зависимости удельной электропроводности от концентрации электролитов.

Ход всех приведенных кривых идентичен. При относительно малых концентрациях возрастание удельной электропроводности связано с повышением числа ионов в растворе. Однако, после достижения максимальных величин электропроводность начинает снижаться.

* **Сименс** (русское обозначение См) - единица измерения электрической проводимости в Международной системе единиц (СИ)

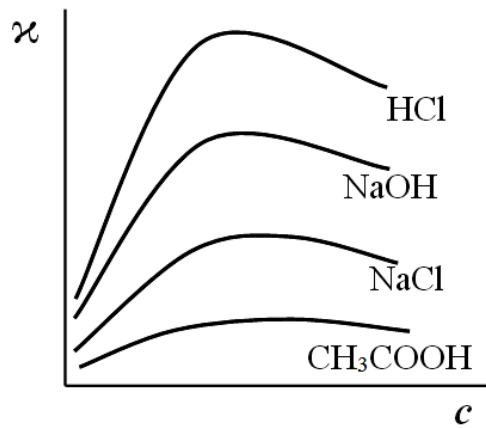


Рисунок 25. Зависимость удельной электропроводности (κ) от концентрации растворов (c).

В этом случае проявляется фактор снижения скорости движения ионов. В случае сильных электролитов (HCl, NaOH, NaCl) это связано со снижением коэффициентов активности ионов вследствие торможения ионной атмосферы, а в случае слабого электролита (CH₃COOH) – с уменьшением степени диссоциации, согласно закону разбавления Оствальда.

Помимо эффекта торможения при относительно высоких концентрациях растворов на скорость движения ионов оказывают влияние индивидуальные свойства ионов, на что указывает взаимное расположение кривых (рис.25) для сильных электролитов. Скорость движения ионов зависит от их размеров и гидратации. Например, при сопоставлении электропроводности растворов хлорида аммония и тетраметиламмоний хлорида электропроводность первого выше, так как размер иона NH₄⁺ меньше, чем (CH₃)₄N⁺. По той же причине электропроводность раствора ацетата натрия выше, чем бензоата натрия.

Влияние степени гидратации на скорость движения ионов хорошо прослеживается на так называемом лиотропном ряду ионов щелочных металлов.

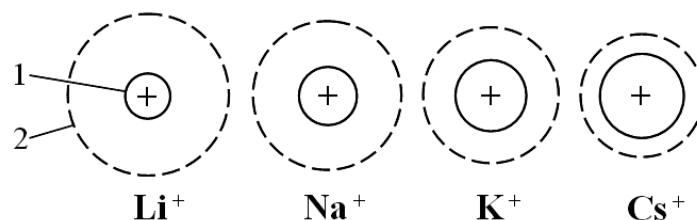
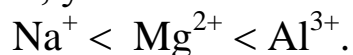


Рисунок 26. Лиотропный ряд ионов щелочных металлов. 1 – негидратированный ион, 2 – гидратная оболочка.

В этом ряду кристаллографические радиусы ионов увеличиваются от лития к цезию, однако, степень гидратации при этом резко уменьшается, в результате чего размеры гидратированных ионов понижаются. Чем выше размер иона, тем ниже скорость его движения и тем меньше электропроводность содержащих его растворов. В ряду хлоридов щелочных металлов электропроводность раствора LiCl минимальна, а CsCl – максимальна.

Еще одним фактором, влияющим на электропроводность растворов, является заряд ионов, содержащихся в них электролитов. Чем выше заряд, тем большее количество электричества переносит ион и выше электропроводность раствора. Например, электропроводность растворов, содержащих одинаковое количество моль электролита, увеличивается в ряду



Скорости движения ионов зависят не только от их природы и концентрации, но и от напряженности электрического поля между электродами. Поэтому для сравнения скоростей различных ионов употребляется понятие **абсолютной скорости движения ионов**, которая равна отношению скорости движения иона к напряженности электрического поля. Если напряженность поля имеет размерность В/см, то абсолютная скорость движения иона измеряется в $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Таблица 9 иллюстрирует влияние различных факторов на величину абсолютной скорости движения ионов. Данные таблицы подтверждают общие закономерности влияния природы ионов на электропроводность растворов электролитов. Однако из общего ряда закономерностей явно выделяются величины абсолютных скоростей ионов водорода и гидроксид-анионов, несмотря на то, что их размеры близки к размерам других ионов. Причины такой аномалии объясняет **прототропная теория проводимости**. Основное положение этой теории заключается в следующем.

Протоны в растворе движутся под влиянием электрического поля не только путем миграции вместе с ионом H_3O^+ , но также по механизму протонного обмена, включающему перенос протонов от молекул воды (или ионов) к соседним молекулам (или ионам).

Таблица 9 Абсолютные скорости движения ионов u ($\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), при 298 К.

Вид иона	$u \cdot 10^{-4}$	Вид иона	$u \cdot 10^{-4}$
$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	36,3	OH^-	20,5
Li^+	4,01	Cl^-	7,90
Na^+	5,20	Br^-	8,12
K^+	7,62	NO_3^-	7,40
NH_4^+	7,60	CH_3COO^-	4,24
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	5,59	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	3,71
Mg^{2+}	5,50	SO_4^{2-}	8,27

Рассмотрим процесс передачи протона от иона гидроксония к молекулам воды

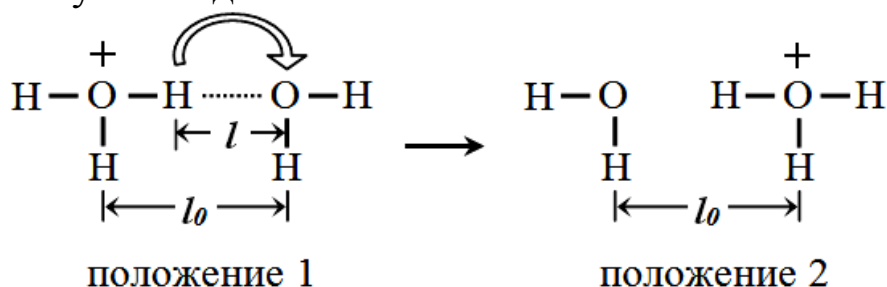


Рисунок 27. Схема протонного обмена между ионом гидроксония и молекулой воды.

Если бы обмен местами иона гидроксония и молекул воды проходил путем диффузии или миграции, то они должны были бы преодолеть расстояние l_0 . Однако электроотрицательный атом кислорода молекулы воды притягивает протон иона гидроксония, ослабляет и разрушает в нем связь О-Н и присоединяет протон. В результате ион гидроксония и молекула воды, как бы меняются местами. Однако при этом протон преодолевает гораздо меньшее расстояние l , чем это было бы при диффузии или миграции частиц. Перескок протона проходит гораздо быстрее по сравнению с диффузией или миграцией, результатом чего является аномально высокая скорость движения ионов водорода. Если в данной схеме справа поместить ряд молекул воды, то перескок протона будет проходить по их цепочке. Такой механизм передвижения частиц называется эстафетным.

В растворах оснований проходит передача протона от молекул воды к гидроксид-ионам (рис.28).

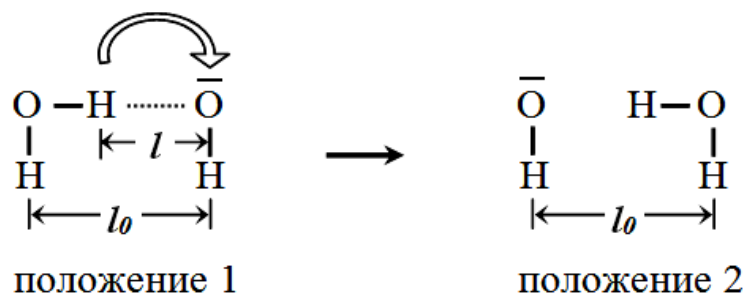


Рисунок 28. Схема протонного обмена между молекулой воды и гидроксид-ионом.

Из данных таблицы 9 следует, что скорость движения иона гидроксония выше, чем гидроксид-иона почти в два раза. Такое явление позволяет объяснить протолитическая теория кислот и оснований, предложенная в 1923 г. Бренстедом и Лоури. Согласно этой теории кислота – донор протона, а основание – его акцептор. Чем сильнее кислота, тем легче она отдает протон. Ион гидроксония является более сильной кислотой, чем молекула воды, поскольку легче отдает протон. Поэтому скорость перескока протона от иона гидроксония к молекулам воды выше, чем от молекул воды к гидроксид-ионам. Это и является причиной того, что абсолютная скорость движения иона водорода выше скорости гидроксид-иона (табл. 9). Следствием является большая электропроводность растворов кислот, чем щелочей.

Помимо рассмотренных выше факторов на электропроводность растворов электролитов влияет температура. С ее повышением вследствие усиления теплового движения скорость перемещения ионов увеличивается, а у слабых электролитов к тому же еще и возрастает степень диссоциации. Согласно многочисленным экспериментальным данным повышение температуры на один градус увеличивает электропроводность растворов на 1,5–2,7%.

Как мы видим, удельная электропроводность растворов электролитов зависит от многих факторов. Для более общего учета влияния на этот показатель их концентрации и степени взаимодействия между ионами Ленцем было введено понятие **эквивалентной электропроводности**. Этот термин используется, если состав раствора выражен в виде *молярной концентрации эквивалентов* вещества (нормальной концентрации). В

настоящее время используется также термин «**молярная электропроводность**» в случае, если содержание вещества выражено *молярной концентрацией*. Далее мы будем пользоваться первым термином.

Эквивалентной электропроводностью называется электропроводность столба раствора, содержащего **1 кмоль эквивалентов растворенного вещества, заключенного между электродами площадью 1 м^2 , находящимися на расстоянии 1 м.**

При уменьшении количества вещества в растворе, т.е. при увеличении разбавления, эквивалентная электропроводность уменьшается. Обозначим разбавление раствора буквой V . Тогда эквивалентная электропроводность λ равна произведению удельной электропроводности на разбавление:

$$\lambda = \kappa \cdot V.$$

Так как разбавление и концентрация находятся в обратно пропорциональной зависимости, то

$$\lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Таким образом, эквивалентная электропроводность раствора равна частному от деления величины удельной электропроводности на его концентрацию.

Если для измерения эквивалентной электропроводности использовать ячейку, показанную на рис. 24, с размерами $l = 1\text{ см}$, $S = 1\text{ см}^2$, а нормальную концентрацию раствора выразить как $[\text{моль/л}] = [\text{моль/дм}^3]$, то размерность эквивалентной электропроводности $[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}]$.

Эксперимент показывает, что эквивалентная электропроводность растворов всех электролитов увеличивается с уменьшением их концентрации, достигая определенного значения, называемого **эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении раствора λ_{∞}** . Эта величина не может быть определена экспериментально, а определяется экстраполяцией зависимости $\lambda = f(c)$ на ось ординат (при $c \rightarrow 0$ или $V \rightarrow \infty$). Типичная зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации раствора электролита показана на рис.29.

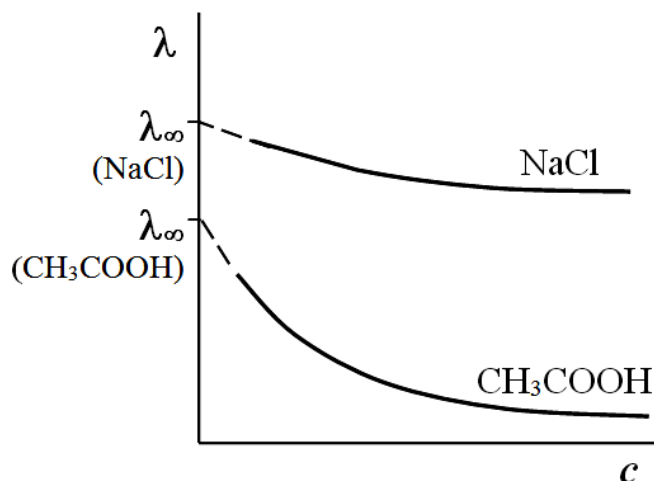


Рисунок 29. Концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности.

Эквивалентная электропроводность в области больших концентраций является константой, характеризующей электролит при определенной постоянной температуре. Увеличение эквивалентной электропроводности со снижением концентрации раствора связано с повышением коэффициентов активности ионов сильных электролитов или степени диссоциации слабых электролитов. Аналитические зависимости λ от c описываются уравнением

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c},$$

где a — коэффициент, зависящий от природы электролита, свойств растворителя и температуры. Так же, как и удельная электропроводность, эквивалентная электропроводность увеличивается с повышением температуры за счет теплового движения частиц. Увеличение температуры на 1 градус повышает эквивалентную электропроводность на 2,0–2,5 %.

Зависимость эквивалентной электропроводности слабых электролитов от различных факторов содержится в законе Аррениуса:

$$\lambda = \alpha F (u_K + u_A).$$

Эквивалентная электропроводность раствора при данной концентрации пропорциональна степени электролитической диссоциации α и сумме абсолютных скоростей движения катионов u_K и анионов u_A .

Коэффициентом пропорциональности является число Фарадея $F = 96500$ Кл/моль.

Кольрауш на основе экспериментов показал, что в разбавленных растворах каждый из ионов обуславливает свою долю эквивалентной электропроводности. Он выявил, что эквивалентная электропроводность является аддитивным свойством электролита, т.е. суммой двух независимых величин – эквивалентных электропроводностей катиона λ_K и аниона λ_A при бесконечном разбавлении раствора. Эти величины называются подвижностями. Согласно **закону Кольрауша**:

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении раствора равна сумме подвижностей катиона и аниона

$$\lambda_{\infty} = \lambda_K + \lambda_A .$$

Физический смысл подвижностей выявляется сопоставлением уравнения Аррениуса и закона Кольрауша. При бесконечном разбавлении степень диссоциации $\alpha \rightarrow 0$, а $\lambda \rightarrow \lambda_{\infty}$ и уравнение Аррениуса приобретает вид

$$\lambda_{\infty} = Fu_K + Fu_A,$$

т.е. **подвижность – это произведение абсолютной скорости движения иона на число Фарадея**. Значения подвижностей некоторых ионов приведены в таблице 10.

По величинам подвижностей можно рассчитать **числа переноса** – доли тока, переносимого каким-либо ионом электролита в его растворе:

$$t_K = \frac{\lambda_K}{\lambda_K + \lambda_A} ; \quad t_A = \frac{\lambda_A}{\lambda_K + \lambda_A} ,$$

где t_K и t_A – соответственно числа переноса катиона и аниона.

Расчет по данным, приведенным в таблице 10, показывает, что числа переноса ионов в растворах KCl или KNO₃ довольно близки и немного отличаются от 0,5. В то же время в растворах кислот и щелочей числа переноса ионов водорода или гидроксид-иона велики. Так в растворе HCl число переноса иона гидроксония равно 0,82, т.е. он переносит значительную долю общего тока.

Таблица 10. Подвижности ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) катионов и анионов в водных растворах электролитов при 298 °К.

Катион	λ_K	Анион	λ_A
$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	349,8	OH^-	197,6
Li^+	38,6	Cl^-	76,4
Na^+	50,1	Br^-	78,1
K^+	73,5	NO_3^-	71,4
NH_4^+	73,5	CH_3COO^-	40,9
Mg^{2+}	53,0	SO_4^{2-}	80,0

Измерение электропроводности растворов является основой кондуктометрического метода анализа. По данным электропроводности растворов определяется растворимость малорастворимых электролитов. При кондуктометрическом измерении электропроводности растворов слабых электролитов определяется их степень диссоциации как отношение эквивалентных электропроводностей электролита при данной конкретной концентрации к ее величине при бесконечном разбавлении $\alpha = \lambda / \lambda_\infty$. Таким же образом определяются коэффициенты активности сильных электролитов.

Измерение электропроводности используется при анализе вод в процессах их кондиционирования и очистки. Сильно загрязненные и минерализованные воды обладают очень высокой электропроводностью и эффективность их очистки может быть оценена измерением электропроводности. Оценка засоленности почв может быть проведена измерением электропроводности почвенных вытяжек дистиллированной водой. Методом кондуктометрии определяется влажность зерна, почвы и других объектов. Полученные данные позволяют правильно управлять природоохранной и сельскохозяйственной деятельностью.

6.2 Электрохимические процессы

Одним из основных разделов электрохимии является учение об электродвижущих силах. Изучение связи между электрическими и химическими явлениями началось в XVIII веке трудами Вольта, Гальвани и других ученых и активно продолжается в настоящее время. Методы электрохимии получили широкое применение в агрохимии, почвоведении и других дисциплинах.

Электродный потенциал. Уравнение Нернста

При исследовании двухфазных систем, состоящих из твердого металлического электрода и воды или водных растворов, было выявлено, что поверхностные ионы кристаллической решетки металла гидратируются и переходят в раствор, т.е. металл частично растворяется. При этом компенсирующие заряд положительно заряженных ионов металла электроны остаются в фазе металла и отрицательно заряжают поверхностный слой. Гидратированные катионы металла притягиваются к его поверхности, в результате чего образуется двойной электрический слой. Чем прочнее кристаллическая решетка металла, тем труднее ионы переходят в раствор, а чем выше энергия гидратации, тем легче это происходит. Двойной электрический слой препятствует дальнейшему растворению металла и в системе устанавливается динамическое равновесие (рис.30).

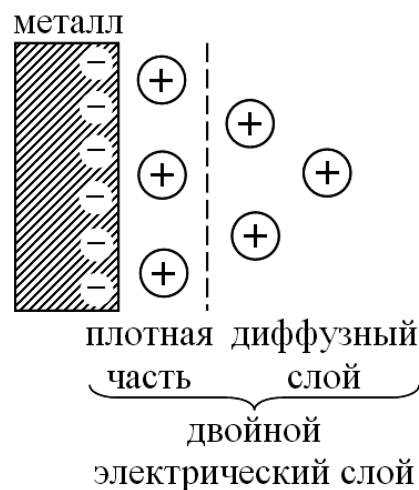


Рисунок 30. Строение двойного электрического слоя

В 1879 г. Гельмгольц выдвинул предположение, что двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору в один диаметр молекулы. Однако, это положение не учитывало связи строения двойного слоя с изменением концентрации раствора и температуры. По современным представлениям формирование двойного слоя идет за счет двух разнонаправленных процессов – электростатического притяжения и теплового движения. Согласно теории, предложенной Штерном в 1925 г. двойной электрический слой состоит из двух частей (рис. 30) – плотной, толщина которой равна диаметру ионов, и диффузной, толщина

которой тем больше, чем ниже концентрация раствора и выше температура. Так как двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, то, как и для конденсатора между его обкладками (заряженной поверхностью металла и ионами раствора) возникает разность потенциалов. Эта пограничная разность потенциалов называется **электродным потенциалом**.

Математическая зависимость скачка потенциала от параметров системы была установлена Нернстом.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$

где E – электродный потенциал, E° – стандартный электродный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – число Фарадея, n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе, $a_{Me^{n+}}$ – активность иона металла в растворе. В растворах малых концентраций активность может быть заменена величиной концентрации иона в растворе.

Уравнение Нернста при расчетах чаще используют, учтя постоянство величин R и F и приведя значение E к стандартной температуре 298 К, а также перейдя от натуральных логарифмов к десятичным. Тогда уравнение принимает вид

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}$$

Если активность иона металла равна 1 моль/л, то второе слагаемое равно нулю и $E = E^{\circ}$, т.е. потенциал электрода равен стандартному.

Стандартным электродным потенциалом называется такой потенциал, который возникает на металлическом электроде, находящемся в контакте с одноименными ионами в растворе с активностью 1 моль/л, при температуре 298 К.

Абсолютные значения потенциалов определить невозможно, поэтому их измеряют относительно стандартов. Общепринятым стандартом является потенциал нормального водородного электрода, который условно принимают равным нулю. *Водородный электрод* (рис. 31) состоит из стеклянного сосуда, в который залит раствор серной кислоты с нормальной концентрацией 1 моль/л, в который погружена платиновая проволока.

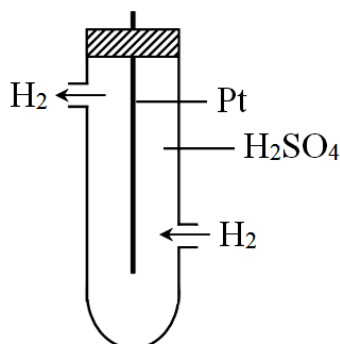


Рисунок 31. Водородный электрод

Через раствор при давлении 101,3 кПа (1 атм.) пропускается водород. На платиновом электроде устанавливается равновесие $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$. Согласно уравнению Нернста потенциал электрода

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2$$

Восстановленная форма водорода H_2 в уравнение не входит, так как ее концентрация есть величина постоянная. Так как E° принят равным нулю, то после преобразования получим

$$E = 0,059 \lg[\text{H}^+].$$

Если электродный потенциал металла больше водородного, то его принято считать положительным, а сам металл неактивным. Металлы с отрицательным электродным потенциалом, меньшим, чем у водородного, называют активными. Например, медь относится к неактивным ($E^{\circ} (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$), а цинк ($E^{\circ} (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$) к активным металлам. На этих принципах построен ряд напряжений (активности) металлов.

Гальванические элементы и их электродвижущие силы

Устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую энергию, называется гальваническим элементом.

Гальванические элементы в основном конструируются из двух пластинок разных металлов, каждая из которых погружена в раствор, содержащий ионы того же металла.

Рассмотрим систему, состоящую из медного и цинкового электродов (рис. 32). Если соединить оба электрода проводником с гальванометром, то равновесие на границах металлов и растворов не будут нарушены, так как цепь остается разомкнутой.

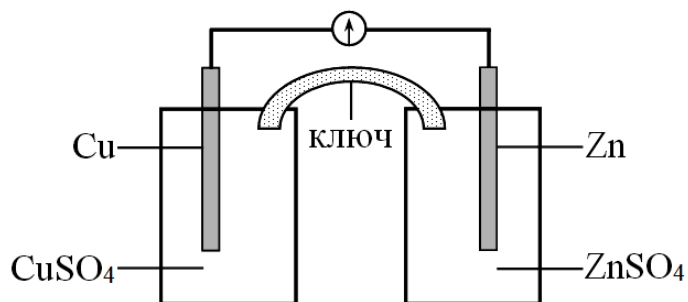
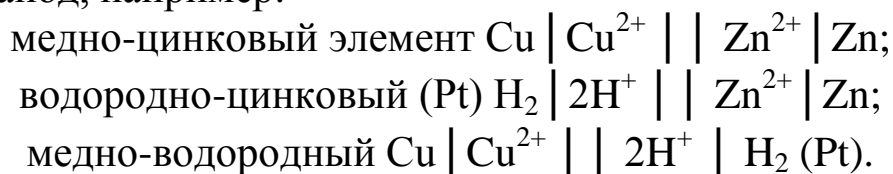


Рисунок 32. Медно-цинковый гальванический элемент

Для замыкания цепи растворы соединяют электролитическим ключом, представляющим собой гель с содержащимся в нем хлоридом калия. После замыкания цепи на границах раздела каждого из металлов с раствором соответствующего электролита происходит сдвиг равновесия вследствие протекания электрохимических реакций.

Цинк является активным металлом и поэтому на цинковом электроде проходит процесс его растворения с отдачей электронов (окисление): $Zn^0 - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$. Накапливающиеся на цинковом электроде электроны по проводнику проходят на медный электрод, где происходит осаждение меди вследствие реакции восстановления катионов: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$. В электрохимии принято называть **анодом электрод, на котором происходит окисление**, поэтому в данном случае цинковый электрод – анод, обладающий отрицательным зарядом. **Катодом называют электрод, на котором протекает процесс восстановления**. Медный электрод является катодом и заряжен положительно. Возникающее при работе гальванического элемента напряжение или электродвижущая сила (ЭДС) со временем снижается из-за расходования материала анода и снижения концентрации ионов, восстанавливающихся на катоде.

Схематично гальванические цепи обычно изображают так, что поверхность раздела металл-раствор обозначают одной вертикальной чертой, электролитический ключ, замыкающий цепь – двумя вертикальными чертами. Справа записывают катод, а слева – анод, например:



При работе гальванических элементов возникает ЭДС, представляющая собой **разность потенциалов катода и анода**:

$$\text{ЭДС} = E_K - E_A.$$

Рассчитаем ЭДС медно-цинкового электрода. Примем условие, что концентрации катионов в растворах составляют 1 моль/л. В этом случае потенциал каждого из электродов, в соответствии с уравнением Нернста, равен стандартному, а ЭДС – разности стандартных потенциалов металлов:

$$\text{ЭДС} = E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,34 \text{ В} - (-0,76 \text{ В}) = 1,10 \text{ В}.$$

Концентрационные цепи

Гальванические цепи составленные из двух электродов, представляющих собой один и тот же металл, но погруженные в растворы их солей с разной концентрацией, называются **концентрационными**. В этом случае в гальванической цепи электрод с меньшей концентрацией раствора будет анодом, а с большей – катодом. Предположим, что концентрация сульфата цинка на одном из электродов равна c_1 , а на другом c_2 , причем $c_2 > c_1$. Тогда при работе такого элемента на аноде будет идти реакция $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$, а на катоде $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$. ЭДС такой цепи не зависит от стандартных электродных потенциалов, так как при ее расчете их величины взаимно уничтожаются. Следовательно

$$\text{ЭДС} = \frac{0,059}{2} \lg c_2 - \frac{0,059}{2} \lg c_1 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{c_2}{c_1}$$

Пусть $c_2 = 1$ моль/л, а $c_1 = 0,01$ моль/л, тогда ЭДС равна

$$\text{ЭДС} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{0,01} = 0,059 \text{ В}$$

Сопоставление ЭДС гальванических и концентрационных цепей показывает, что ЭДС первых выше и поэтому в электрохимических устройствах, в частности батарейках или аккумуляторах, используются гальванические элементы с разными металлами.

Виды электродов

В электрохимии электроды делят на следующие виды.

Электроды I рода – это электроды, состоящие из металлической пластины, погруженной в раствор соли этого же металла, такие как медный или цинковый. По способу применения электроды I рода являются *индикаторными* или *вспомогательными* (инертными). Они позволяют определять концентрацию ионов металлов в растворах путем измерения их потенциалов.

Электроды II рода – это электроды, в которых металл, покрытый слоем малорастворимой соли этого же металла, находится в растворе, насыщенном этой солью и содержащем легко растворимую соль с тем же анионом. Потенциалы этих электродов регулируются только концентрацией аниона соли в растворе. По способу применения такие электроды используются в качестве *электродов сравнения*. Главное требование к электродам сравнения – постоянство их потенциала при работе.

При определении концентрации ионов в растворе составляются гальванические цепи, состоящие из индикаторного электрода и электрода сравнения, измеряется их ЭДС, а величины концентраций рассчитываются по потенциалу индикаторного электрода.

В качестве электрода сравнения долгое время использовался достаточно надежный каломельный электрод $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$, однако в настоящее время широко применяется *хлоридсеребряный электрод* $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$. Его использование, во-первых, позволило избежать работы со ртутью, а, во-вторых, по сравнению с каломельным его потенциал мало зависит от температуры, что создает дополнительные удобства в работе.

Хлоридсеребряный электрод (рис. 33) представляет собой стеклянный сосуд, в который помещена серебряная проволока, покрытая осадком хлорида серебра. Погруженная в раствор хлорида калия. На электроде при работе гальванической цепи проходит реакция $\text{AgCl} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$. Потенциал электрода зависит от концентрации ионов Ag^+ , которая связана с концентрацией ионов Cl^- величиной константы произведения растворимости K_S .

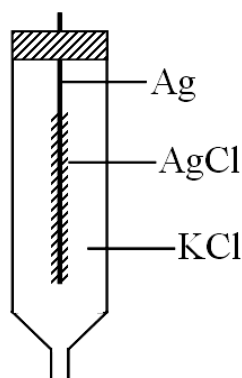


Рисунок 33. Хлоридсеребряный электрод

Поэтому потенциал хлоридсеребряного электрода может быть записан как

$$E_{xc} = E_{xc}^{\circ} + 0,059 \lg [Ag^+] = E_{xc}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{K_S}{[Cl^-]} =$$

$$= E_{xc}^{\circ} + 0,059 \lg K_S - 0,059 \lg [Cl^-]$$

Так как K_S – величина постоянная, то сумма $E_{xc}^{\circ} + 0,059 \lg K_S$ тоже постоянна. Обозначив эту сумму через E_{xc}° , получим

$$E_{xc} = E_{xc}^{\circ} - 0,059 \lg [Cl^-]$$

Хлоридсеребряный электрод содержит чаще всего насыщенный раствор хлорида калия и поэтому концентрация хлорид-ионов в нем постоянна. Следовательно, хлоридсеребряный электрод отвечает требованиям, предъявляемым к электродам сравнения. При 298 К величина стандартного электродного потенциала составляет 0,699 В.

В качестве индикаторных, помимо электродов I рода, широкое применение нашли **мембранные электроды**. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах раздела мембран с растворами электролитов, т.е. процесс проходит без участия электронов. В зависимости от свойств мембран с помощью таких электродов можно определять содержание в растворах как катионов, так и анионов.

При исследовании биологических систем и контроле сельскохозяйственной продукции важнейшей задачей является измерение рН. В настоящее время с этой целью используется так называемый *стеклянный электрод*. Он представляет собой трубку, выполненную из стекла определенного химического состава (рис. 34), внутри которой помещен раствор хлороводород-

ной кислоты концентрацией 0,2-1,0 моль/л. В раствор погружена платиновая проволока.

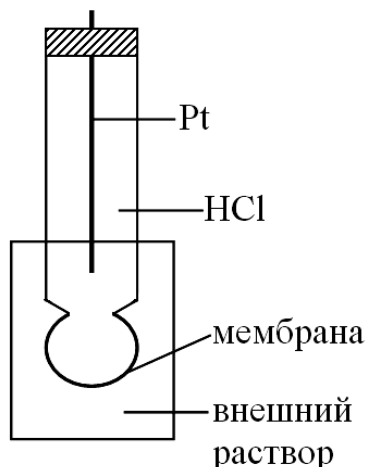
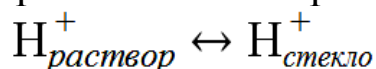


Рисунок 34. Стеклянный электрод

Нижняя часть трубки представляет собой тонкую стеклянную мембрану, которая селективна по отношению к ионам водорода. Мембрана разделяет два раствора с разной концентрацией H^+ -ионов, внутренний (HCl) и внешний, в котором измеряется рН. Между раствором и стеклом проходит обмен



Так как заряд иона водорода соответствует элементарному количеству электричества, то переход иона из одной фазы в другую эквивалентен перемещению единичного заряда. В стеклянном электроде реализуется концентрационная цепь, включающая два скачка потенциала – на границе мембраны с внешним и внутренним растворами, причем скачок потенциала на внутренней границе есть величина постоянная. Поэтому скачок потенциала на границе мембраны и внешнего раствора определяется содержанием ионов водорода во внешнем растворе, а следовательно, значением рН этого раствора. Так как концентрация ионов водорода в стекле и потенциал на границе мембраны и внутреннего раствора постоянны, то их значения входят в величину стандартного потенциала стеклянного электрода E_{cm}° и тогда потенциал электрода E_{cm} описывается уравнением

$$E_{cm} = E_{cm}^{\circ} + 0,059 \lg [\text{H}^+]$$

Так как $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, то уравнение имеет вид

$$E_{cm} = E_{cm}^{\circ} - 0,059 \text{pH}$$

Обратная линейная зависимость потенциала стеклянного электрода от рН (рис. 35) сохраняется в интервале от 0 до 11.

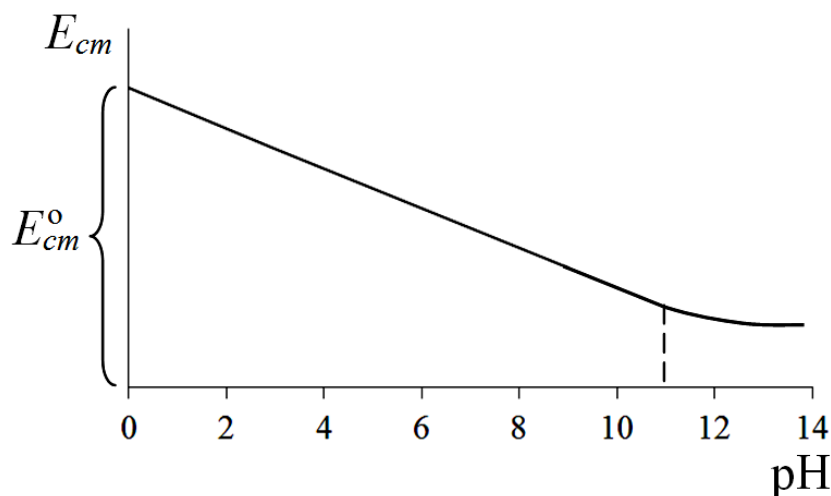


Рисунок 35. Зависимость потенциала стеклянного электрода от рН

В сильнощелочной области линейность нарушается вследствие того, что в обменной реакции раствора со стеклом помимо ионов водорода принимают участие ионы щелочных металлов, также происходит частичное растворение стекла (выщелачивание). Для биологических систем характерна слабокислая, нейтральная или слабощелочная среда, поэтому стеклянный электрод является важным и надежным инструментом при исследовании этих систем.

Гальванические пары, составленные из индикаторного электрода и электрода сравнения, нашли широкое применение в определении концентраций ионов в растворах в **потенциометрическом методе анализа**. Этот метод включает *прямую потенциометрию (ионометрию)*, когда непосредственно измеряется концентрация иона и *потенциометрическое титрование*, основанное на определении точки эквивалентности по резкому изменению потенциала индикаторного электрода. Пара, составленная из стеклянного и хлоридсеребряного электродов, используется не только для прямого измерения рН, но и для определения содержания в растворе сильных и слабых кислот, оснований и гидролизующихся солей, констант диссоциации, емкости буферных смесей. При исследовании биологических систем с помощью этих электродов измеряют рН крови, кислотность растительных соков, продуктов жизнедеятельности животных организмов, почвенных вытяжек. Методом потенциометриче-

ского титрования исследуется качественный и количественный состав гумуса различных почв.

В настоящее время в потенциометрии используют и другие ионоселективные электроды. При анализе сельскохозяйственных объектов и мониторинге окружающей среды используют нитратные, калиевые, аммониевые и другие мембранные индикаторные электроды. Например, при определении качества растениеводческой продукции находит применение нитратселективный электрод. При анализе почвенных вытяжек и контроле пищевой продукции очень важно знать содержание в них ионов тяжелых металлов, особенно свинца, ртути и кадмия, для чего используются соответствующие электроды. Методы анализа, основанные на измерении электродных потенциалов, совершенствуются и применяются на все большем количестве объектов.

Окислительно-восстановительные потенциалы

В окислительно-восстановительных реакциях, частным случаем которых являются некоторые электрохимические процессы, происходит переход электронов от одного вещества – **восстановителя**, к другому, выступающему в роли **окислителя**. Окислители и восстановители различаются между собой по химической активности. При этом в качестве окислителей выступают окисленные формы элементов, а в роли восстановителей – восстановленные. Окисленные формы атомов имеют более высокую степень окисления (Mn^{+7} , Fe^{3+} , Cl^0), чем восстановленные (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cl^-). Чем более сильным является окислитель, тем менее активным восстановителем является восстановленная форма элемента. Например, самым сильным окислителем является свободный фтор, а его восстановленная форма фторид-ион практически не обладает восстановительными свойствами.

Количественной характеристикой окислителя и восстановителя является **окислительно-восстановительный потенциал**. Он определяет *возможность и направленность* протекания окислительно-восстановительной реакции. Относительную величину окислительно-восстановительного потенциала можно определить, используя гальванический элемент, состоящий из платинового электрода и стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принимается равным нулю. Платино-

вый электрод не участвует в окислительно-восстановительном процессе, а играет только роль проводника электронов. Концентрационная зависимость равновесного окислительно-восстановительного потенциала (E) определяется уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

где E° – стандартный окислительно-восстановительный потенциал; a_{Ox} , a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм вещества соответственно. Наиболее часто используют запись уравнения Нернста для $T = 298 \text{ К}$ ($t = 25^{\circ}\text{C}$):

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Если одна из форм (например, восстановленная) является твердым веществом, то ее активность принимается равной 1 и тогда уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Ox}$$

Например, в случае окислительно-восстановительной реакции $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^0$.

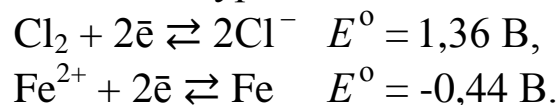
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Таким образом, при данной температуре равновесный окислительно-восстановительный потенциал определяется природой окислительно-восстановительной пары и активностью веществ в растворе. Значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов для некоторых окислительно-восстановительных процессов приведены в таблице 10. Используя приведенные данные, можно определить, какое из веществ в данной реакции будет окислителем, а какое восстановителем, в каком направлении пойдет процесс и рассчитать величину равновесного окислительно-восстановительного потенциала. Например, равновесный окислительно-восстановительный потенциал реакции $\text{Fe} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{FeCl}_2$ рассчитывается следующим образом.

Таблица 10. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы при 298 К.

Символ элемента	Окисленная форма вещества (Ox)	$n\bar{e}$	Восстановленная форма вещества (Red)	E^0 ; В
F	F_2	+2 \bar{e}	$2F^-$	+2,87
O	$O_3\uparrow + 2H^+$	+2 \bar{e}	$O_2\uparrow + H_2O$	+2,07
	$O_3\uparrow + H_2O$	+2 \bar{e}	$O_2\uparrow + 2OH^-$	+1,24
	$O_2\uparrow + 4H^+$	+4 \bar{e}	$2H_2O$	+1,23
	$O_2\uparrow + 4H^+(10^{-7}M)$	+4 \bar{e}	$2H_2O$	+0,81
Cl	$2HClO + 2H^+$	+2 \bar{e}	$Cl_2\uparrow + H_2O$	+1,63
	$HClO + H^+$	+2 \bar{e}	$Cl^- + H_2O$	+1,50
	$Cl_2\uparrow$	+2 \bar{e}	$2Cl^-$	+1,36
N	$2NO_3^- + 12H^+$	+10 \bar{e}	$N_2\uparrow + 6H_2O$	+1,24
	$HNO_2 + H^+$	+1 \bar{e}	$NO\uparrow + H_2O$	+0,99
	$NO_3^- + 3H^+$	+2 \bar{e}	$HNO_2 + H_2O$	+0,94
	$NO_3^- + 10H^+$	+8 \bar{e}	$NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
Mn	$MnO_4^- + 8H^+$	+5 \bar{e}	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
	$MnO_4^- + 2H_2O$	+3 \bar{e}	$MnO_2\downarrow + 4OH^-$	+0,62
	Mn^{2+}	+2 \bar{e}	$Mn\downarrow$	-1,18
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	+6 \bar{e}	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	+3 \bar{e}	$Cr(OH)_3\downarrow + 5OH^-$	-0,13
	Cr^{3+}	+3 \bar{e}	$Cr\downarrow$	-0,74
C	$HCOH + 2H^+$	+2 \bar{e}	CH_3OH	+0,19
	$CH_3COOH + 2H^+$	+2 \bar{e}	CH_3COH	-0,12
	$CO_2 + 2H^+$	+2 \bar{e}	$CO\uparrow + H_2O$	-0,12
S	$SO_4^{2-} + 8H^+$	+6 \bar{e}	$S\downarrow + 4H_2O$	+0,36
	$S\downarrow + 2H^+$	+2 \bar{e}	$H_2S\uparrow$	+0,14
	$S\downarrow$	+2 \bar{e}	S^{2-}	-0,48
	$SO_4^{2-} + H_2O$	+2 \bar{e}	$SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
Cu	Cu	+1 \bar{e}	$Cu\downarrow$	+0,52
	Cu^{2+}	+2 \bar{e}	$Cu\downarrow$	+0,34
Fe	Fe^{3+}	+1 \bar{e}	Fe^{2+}	+0,77
	Fe^{2+}	+2 \bar{e}	$Fe\downarrow$	-0,44
H	$2H^+$	+2 \bar{e}	$H_2\uparrow$	0,0
	$2H_2O$	+2 \bar{e}	$H_2\uparrow + 2OH^-$	-0,83

По данным таблицы 10 значения стандартных окислительных потенциалов для полуреакций составляют



Окислителем в данном случае будет хлор, участвующий в процессе восстановления, а восстановителем – железо, которое окисляется. Окислительно-восстановительный потенциал этой реакции вычисляется как разница между потенциалом пары, выступающей в роли катода и парой, играющей роль анода

$$E = E_K - E_A = +1,36 - (-0,44) = 1,80 \text{ В}.$$

Данный расчет приведен для случаев, когда отношение активностей окисленной и восстановленной форм каждой пары равно 1. Если же они не равны, то для вычисления окислительно-восстановительного потенциала необходимо учитывать их реальные активности согласно уравнению Нернста.

При исследовании окислительно-восстановительных свойств компонентов различных объектов широко применяются потенциометрические методики. Например, с их помощью определяется антиоксидантная активность веществ, применяемых в пищевой промышленности. В почвоведении важной характеристикой почв, определяющей их плодородие, является окислительно-восстановительный потенциал, измеряемый методом прямой потенциометрии.

Оптимальные пределы окислительно-восстановительного потенциала почв 200-750 мВ. При более высоких потенциалах преобладают окислительные процессы, и вещества необходимые для развития растений переходят в нерастворимую форму, например соединения Fe и Mn. При потенциалах ниже 200 мВ преобладают восстановительные процессы. Образуются вредные вещества – нитрит, метан, сероводород, развивается дефицит фосфора. Это приводит к задержке развития растений.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

1. Электропроводность растворов. Удельная электропроводность и зависимость ее от температуры, а также концентрации для растворов сильных и слабых электролитов.

2. Влияние скорости движения ионов в растворе на его электропроводность. Лиотропный ряд ионов. Прототропная теория проводимости растворов кислот и оснований
3. Эквивалентная или молярная электропроводность. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации растворов сильных и слабых электролитов.
4. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении. Законы Аррениуса и Кольрауша.
5. Механизм возникновения двойного электрического слоя у поверхности твердой фазы и его строение. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста.
6. Стандартный электродный потенциал. Гальванические и концентрационные цепи. Вычисление ЭДС гальванических и концентрационных цепей.
7. Виды электродов. Электроды I рода, электроды II рода. Устройство хлоридсеребряного электрода.
8. Мембранные электроды. Устройство стеклянного электрода. Использование стеклянного электрода для измерения рН растворов.
9. Окислительно-восстановительные потенциалы. Использование окислительно-восстановительных потенциалов при составлении уравнений реакций. Окислительно-восстановительный потенциал почвы.

Раздел 7 КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

7.1 Поверхностные явления

Поверхностные свойства веществ отличаются от свойств в объеме вследствие наличия на поверхности участков с некомпенсированными валентностями – активных центров на выступах твердых поверхностей, молекул воды в поверхностном слое и т. д. Благодаря этому поверхность раздела двух фаз всегда обладает повышенным запасом свободной энергии, что вызывает протекание особого типа процессов, называемых **поверхностными явлениями**.

Сорбционные явления

Сорбционные явления проявляются в гетерогенных системах в результате перераспределения веществ между фазами. Общее название этих явлений – **сорбция**. Вещество, которое в результате сорбции накапливается в одной из фаз называется **сорбат**, а сама фаза, в которой происходит накопление – **сорбент**. Явления сорбции подразделяют на абсорбцию и адсорбцию.

Абсорбция – это процесс самопроизвольного поглощения газообразного или жидкого растворенного вещества одной фазы объемом другой фазы гетерогенной системы. В основе этого процесса лежит различная степень межмолекулярных взаимодействий сорбата в каждой из фаз. Процесс абсорбции подчиняется закону Генри, если взаимодействие сорбата с веществами, образующими фазы, не очень интенсивно и коэффициенты Генри при растворении его в каждой из фаз различны. В разделе 5.1 рассмотрены примеры абсорбционных процессов растворения газов в воде. Абсорбция веществ из водных растворов специальными жидкостями лежит в основе метода экстракции, используемого в аналитической химии.

В неживой природе и в биологических системах, обладающих высокоразвитыми поверхностями, непрерывно проходят процессы абсорбции и адсорбции.

Адсорбция – это процесс самопроизвольного концентрирования газообразного или растворенного вещества на поверхности твердой фазы гетерогенной системы. Твердое

тело, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**, а вещество, частицы которого адсорбируются, – **адсорбатом** или **адсорбтивом**. Процесс, обратный адсорбции, называется **десорбцией**.

Представим себе поверхность твердого тела на границе с газом или водным раствором (рис.36).



Рисунок 36. Адсорбция на поверхности раздела с твердой поверхностью

Внутри твердого тела атомы или молекулы, образующие его решетку, правильно чередуются, а их взаимодействия между собой уравновешены. Состояние частиц, находящихся на поверхности, другое, их взаимодействия не уравновешены, они содержат нескомпенсированные валентности, и поэтому поверхность твердого тела притягивает частицы вещества из газовой или жидкой фаз. В результате концентрация этого вещества на поверхности становится больше, чем в объеме фазы, то есть оно адсорбируется. Наиболее интенсивно этот процесс проходит на выступах поверхности, которые называются активными центрами.

В зависимости от интенсивности взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом различают физическую и химическую адсорбции. Если энергия этих взаимодействий невелика, то адсорбцию относят к **физической**. Если же между молекулой адсорбата и поверхностью адсорбента возникает прочная химическая связь с образованием нового поверхностного химического соединения, то такая адсорбция называется **химической** (*хемосорбцией*).

Количество вещества, поглощенное единицей площади поверхности адсорбента или его массой, называется **удельной ад-**

сорбцией. Удельная адсорбция может быть измерена в моль/м², ммоль/м², моль/см², г/см² и т. д. В большинстве случаев точная величина поверхности адсорбента трудно определима и поэтому удельную адсорбцию часто относят к единице массы сорбента – моль/кг, ммоль/г, г/г и т. д. Обычно величина удельной адсорбции обозначается греческой буквой Γ (*гамма*). На величину удельной адсорбции влияют: природа адсорбента и адсорбата, степень их взаимодействия, давление (или концентрация) адсорбтива в газовом или жидком растворе, температура и др.

Закономерности адсорбции изучаются построением кривых, называемых изотермами адсорбции. **Изотерма адсорбции** – это зависимость количества адсорбированного вещества от равновесного давления или равновесной концентрации при постоянной температуре.

Типичный вид изотермы физической адсорбции показан на рис. 37. Зависимость удельной адсорбции от равновесного давления P (или концентрации C) вещества в объеме раствора содержит три участка с различными наклонами к оси абсцисс. На первом участке величина удельной адсорбции линейно зависит от равновесного давления или концентрации, что соответствует закону Генри. Это связано с тем, что заполнение активных центров адсорбента частицами адсорбата не встречает препятствий. На втором участке этот процесс замедляется, а на третьем вообще останавливается, что соответствует полному заполнению активных центров. Удельная адсорбция, соответствующая этому положению, называется **предельной удельной адсорбцией Γ_{∞}** .

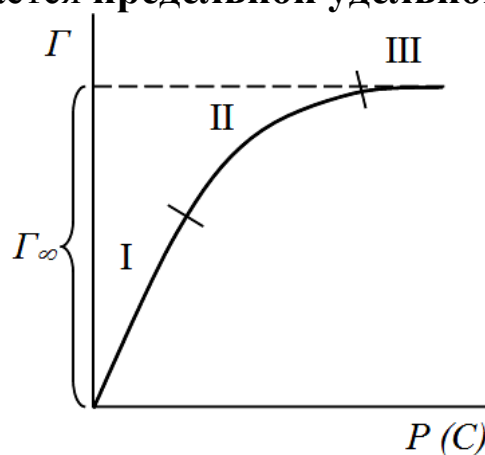
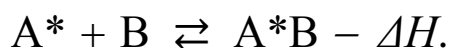


Рисунок 37. Изотерма адсорбции

Помимо концентрации адсорбата в газообразной или жидкой фазе на величину удельной адсорбции влияют взаимная химическая природа адсорбента и адсорбата, а также температура. Закономерности адсорбции подчиняются правилу «подобное в подобном», то есть адсорбция неполярных молекул лучше проходит на неполярных сорбентах, а полярных молекул и ионов – на полярных или содержащих ионогенные группы сорбентах. Например, на неполярном сорбенте активированном угле хорошо сорбируются Cl_2 , а также бензол, толуол и другие органические соединения. Полярные молекулы хорошо сорбируются на силикагеле, ионы на ионообменных смолах и т. д.

Повышение температуры вызывает снижение величины физической адсорбции. Рассмотрим равновесие между молекулами адсорбата В и активными центрами поверхности адсорбента A^* :



При адсорбции образуются связи между активными центрами адсорбента и частицами адсорбата. Процесс образования связей является экзотермическим. Согласно правилу Ле Шателье повышение температуры в экзотермическом процессе смещает равновесие влево, это приводит к разрыву связей адсорбента с адсорбатом, десорбции адсорбата и уменьшению величины удельной адсорбции (рис.38).

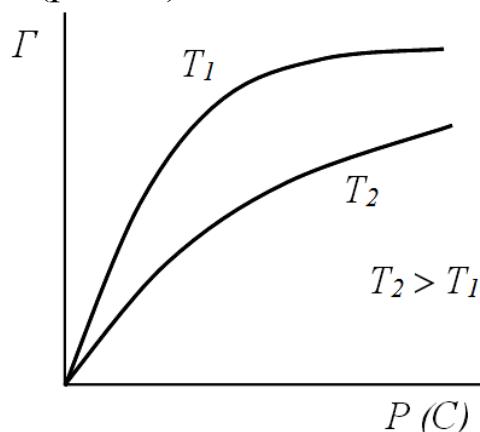


Рисунок 38. Влияние температуры на величину физической адсорбции.

Влияние температуры на адсорбцию может быть выявлено из зависимостей, связывающих свободную энергию системы с энтальпией и энтропией процесса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Так как процесс адсорбции протекает самопроизвольно, то это отвечает из-

менению свободной энергии системы $\Delta G < 0$. Кроме того, адсорбция способствует повышению упорядоченности системы, то есть предполагает, что $\Delta S < 0$. Имея в виду, что этот процесс экзотермический ($\Delta H < 0$), для условия $\Delta G < 0$ должно соблюдаться неравенство $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Это условие показывает, что самопроизвольно процесс адсорбции может протекать при низкой температуре. Повышение ее до определенного предела может изменить знак неравенства на обратный и вызовет преобладание процесса десорбции. На величину Γ_∞ температура не оказывает влияния, так как количество активных центров на поверхности адсорбента остается постоянным.

Изотерма адсорбции имеет форму параболы, аналитическое выражение которой на основании экспериментальных данных описывается **уравнением Фрейндлиха**

$$\Gamma = k \cdot C^{\frac{1}{n}}$$

где C – равновесная концентрация адсорбата, k – константа, равная удельной адсорбции при $C = 1$ моль/л, $1/n$ – показатель степени, характеризующий степень приближения изотермы к прямой. Для сорбции вещества из жидкого раствора $0,1 \leq n \leq 0,5$.

Одна из теорий физической адсорбции была разработана Ленгмюром. В ее основу положено представление об образовании на поверхности адсорбента слоя адсорбата толщиной в одну молекулу (**теория мономолекулярной адсорбции**). Основные положения:

- Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.
- Адсорбция молекул адсорбтива происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента.
- Адсорбированные молекулы удерживаются на поверхности активными центрами только в течение определенного промежутка времени.
- Взаимодействие между адсорбированными молекулами не происходит.

Согласно этой теории величина удельной адсорбции из раствора описывается выражением:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C}{\frac{1}{K} + C},$$

где C – концентрация вещества в жидкой фазе, K – константа адсорбционного равновесия, показывающая степень взаимодействия адсорбента с адсорбатом. Чем интенсивнее взаимодействия в системе, тем больше величина Γ_{∞} и тем при более низкой равновесной концентрации достигается предельная удельная адсорбция. Кривая 1 на рис. 39 соответствует высокой интенсивности взаимодействия адсорбента с адсорбатом, кривая 2 – меньшей, а кривая 3 указывает на слабое межмолекулярное взаимодействие.

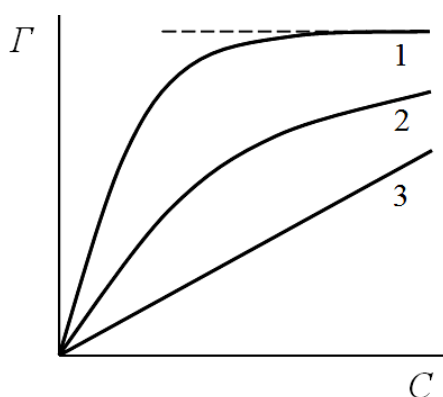


Рисунок 39. Виды изотерм адсорбции

На заряженных или содержащих полярные группы поверхностях активно сорбируются вещества с полярными молекулами. Предположим, что на заряженной поверхности сорбента из раствора проходит адсорбция молекул аминокислоты (рис.40).

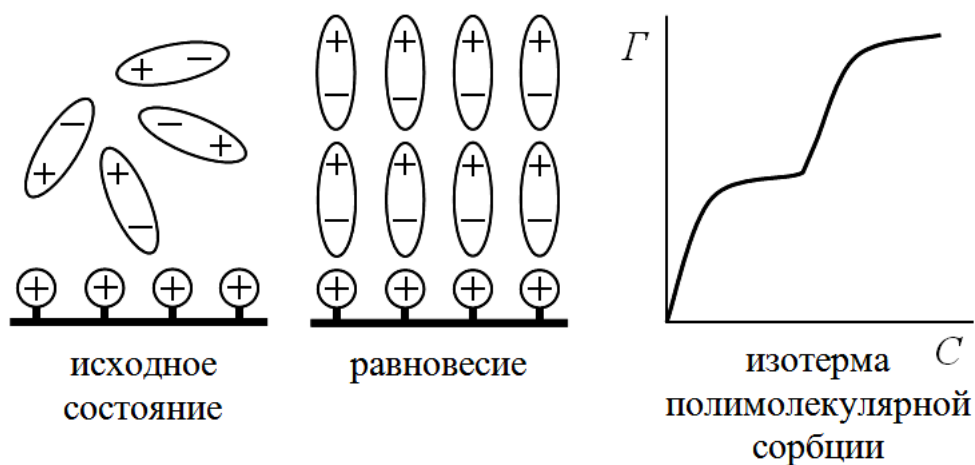


Рисунок 40. Механизм полимолекулярной сорбции биполярных молекул.

Аминокислоты в водных растворах представляют собой биполярные ионы. Их сорбция на поверхности происходит вследствие ион-дипольного взаимодействия между заряженной группой поверхности и одним из полюсов диполя. При этом другой полюс ориентирован в сторону раствора и является возможным центром для сорбции молекул в следующем слое. После заполнения первого слоя формируется второй, после его заполнения – третий и т.д. В результате процесс адсорбции описывается ступенчатой изотермой.

Показанные на рис. 40 схемы **полимолекулярной сорбции** представляют собой идеальный случай, когда формирование каждого последующего слоя адсорбата проходит только после формирования предыдущего. В реальных условиях из-за неравноценности активных центров поверхности и вновь образованных адсорбатом, ступени изотермы сорбции могут быть неодинаковыми по высоте и не очень хорошо разделяться между собой.

Теория полимолекулярной сорбции была разработана Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ). Основные положения:

- На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров, способных удерживать молекулы адсорбтива.
- Соседние молекулы в первом и последующем слоях не взаимодействуют друг с другом.
- Каждая молекула первого слоя представляет собой возможный центр для адсорбции и образования второго и последующих адсорбционных слоев.
- Молекулы первого слоя наиболее прочно связаны с поверхностью адсорбента, взаимодействие которого с последующими слоями молекул постепенно ослабевает.

Таким образом, фаза адсорбата у поверхности адсорбента представляет собой совокупность адсорбционных комплексов – молекулярных цепочек, начинающихся молекулами первого слоя, которые прочно связаны с поверхностью. При этом цепочки не взаимодействуют друг с другом.

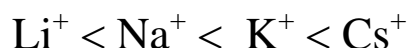
Ступенчатые изотермы характерны для сорбции органических соединений. По принципу полимолекулярной сорбции построена структура гумуса в почве. По принципу «двойной сорб-

ции» построен липидный слой клеточных мембран, хотя его формирование связано не с электростатическим, а с дисперсионным взаимодействием между углеводородными частями молекул глицеридов.

Особенности сорбции электролитов

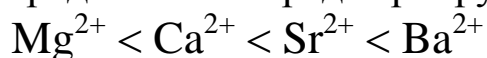
Сорбция электролитов не укладывается в рамки учения о молекулярной адсорбции. Ионы электролита обычно сорбируются на поверхностях, имеющих полярные группы или ионы кристаллической решетки, а на неполярных адсорбентах, например, активированном угле или политетрафторэтилене (тефлон) они практически не сорбируются.

На величину адсорбции иона влияет величина заряда и степень его гидратации. Чем сильнее ион гидратирован, тем хуже он сорбируется на поверхности. В ряду ионов щелочных металлов степень гидратации снижается от лития к цезию (см. раздел 6.1). Поэтому ряд, в котором повышается сорбируемость ионов, выглядит так:



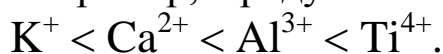
Примером высокой сорбируемости Cs^+ ₁₂₇ служит высокая его концентрация в почвах вблизи Чернобыльской АЭС даже по прошествии 30 лет. Если ион активно сорбируется, то процесс десорбции его является затруднительным и требует активного внешнего воздействия. Для удаления Cs^+ из почв необходим активный промывной режим и длительное время.

В случае двухзарядных ионов ряд сорбируемости имеет вид:

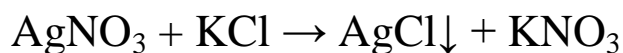


а для однозарядных анионов: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

С увеличением зарядности ионов наблюдается повышение сорбируемости, как, например, в ряду:



Адсорбция ионов поверхностью кристаллов подчиняется правилу Фаянса-Панета: **кристаллы достраивают лишь те ионы, которые входят в их состав.** Это правило рассматривает процесс адсорбции как явление кристаллизации. Например, в реакции



образуются кристаллы хлорида серебра. При недостатке хлорида калия в избытке находятся ионы Ag^+ и NO_3^- и некоторое количество ионов K^+ . Из этих ионов на кристалле, согласно правилу Фаянса-Панета, сорбируются только ионы Ag^+ и поверхность заряжается положительно. Если же добавить избыток KCl , то из трех ионов NO_3^- , Cl^- и K^+ на поверхности сорбируется ион Cl^- и она заряжается отрицательно. Подобные процессы происходят при образовании коллоидных растворов, что будет рассмотрено далее.

Ионный обмен. Ионный обмен – особый вид сорбционных поверхностных явлений. Он широко распространен в природных условиях, а также используется в технике и технологии, в частности при обработке водных растворов и очистке воды. Процесс ионного обмена проходит в гетерогенной системе, одну из фаз которой составляет полиэлектролит, а другую – раствор. **Полиэлектролиты** – это высокомолекулярные соединения, в состав молекул которых входят способные к диссоциации функциональные группы. К полиэлектролитам относятся природные минералы, гумусовые кислоты почв, некоторые углеводы (пектин), а также синтетические ионообменные смолы.

Ионный обмен – это реакция обмена ионами между полиэлектролитом (ионообменником) и раствором. В зависимости от того, какой знак имеют обменивающиеся ионы, все ионообменники делятся на **катиониты** и **аниониты**. Катиониты способны к обмену с раствором катионами, а аниониты – анионами. Процесс ионного обмена может быть схематично показан следующим образом (рис. 41):

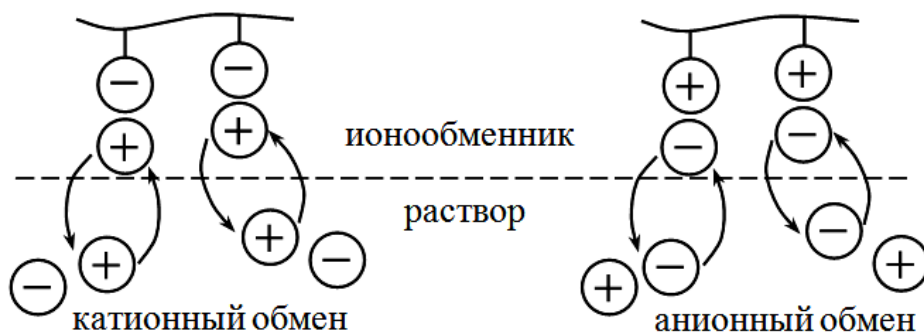
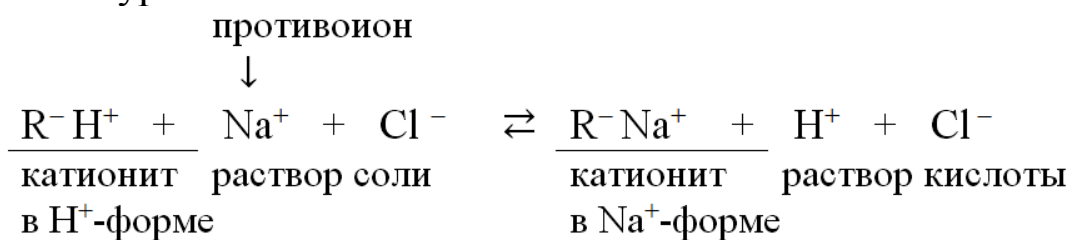


Рисунок 41. Схема катионного и анионного обмена

В химическом строении ионообменников различают следующие фрагменты: **матрица** – неорганическая или углеводородная полимерная часть молекулы; **фиксированные ионы** – заряженные атомы или группы атомов, связанные с матрицей ковалентными связями; **противоионы** – ионы, противоположного заряда по отношению к фиксированным ионам, способные к обмену с ионами внешнего раствора. Содержащиеся в растворе ионы одинакового знака с фиксированными ионами носят название **коионов**. Коионы отталкиваются от одноименно заряженных фиксированных ионов и в ионном обмене не участвуют.

При написании уравнений реакций ионного обмена в упрощенном виде обычно матрицу вместе с фиксированным ионом обозначают буквой R с соответствующим знаком заряда (R^- - катионит и R^+ - анионит). Так как коионы в процессе обмена не участвуют, то их участием в реакции можно пренебречь и в уравнении не записывать.



Реакции ионного обмена обратимы и подчиняются закону действующих масс. Так для реакции обмена иона водорода на ион натрия на катионите константа равновесия (ионного обмена) K равна:

$$K = \frac{[R^- Na^+][H^+]}{[R^- H^+][Na^+]}, \quad \text{отсюда следует} \quad \frac{[R^- Na^+]}{[R^- H^+]} = K \frac{[Na^+]}{[H^+]}.$$

В правой части уравнения содержится соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе, а в левой части – в фазе катионита. Уравнение, связывающее эти отношения, является линейным.

Различные иониты в силу своей химической природы по-разному поглощают ионы из раствора. На рис. 43 показаны изотермы ионного обмена на различных катионитах. Катионит 1 преимущественно поглощает ионы Na^+ , то есть более селективен к нему, катионит 2 поглощает ионы в равной мере ($K = \text{tg } 45^\circ = 1$) и является неселективным, катионит 3 более селективен к ионам H^+ . Опыт показывает, что ионообменники более селективны к ионам высокой зарядности и менее – к однозарядным.

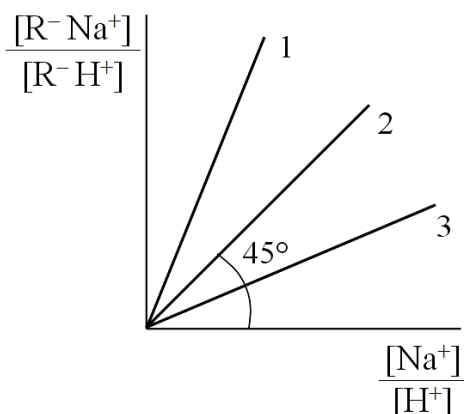


Рисунок 43. Изотермы ионного обмена на различных катионитах

Равновесие ионного обмена может быть смещено изменением концентрации веществ в растворе, образованием воды и других слабых электролитов, газов, малорастворимых соединений. Образование воды или газов делает реакции ионного обмена практически необратимыми. Например, при обработке воды, содержащей гидрокарбонаты, катионитом в H^+ -форме проходит реакция:



В результате образования воды и диоксида углерода равновесие полностью смещается вправо. Эта реакция используется для удаления из воды ионов жесткости в процессах ее кондиционирования.

О способности почв опреснять морскую воду было известно с древних времен. Причина заключается в содержании органических и неорганических полиэлектролитов – гуминовых кислот, различных глинистых минералов, которые обладают свойствами ионообменников. Типичным примером природных неорганических катионитов являются алюмосиликаты и относящиеся к ним цеолиты, например, каолинит, иллит, монтмориллонит и др.. Согласно данным В. И. Вернадского и А. Е.

Ферсмана в известной нам части земной коры массовое процентное содержание силикатов и алюмосиликатов составляет около 75%. В 1905г. Р. Ганс опубликовал метод получения искусственного неорганического ионита пермутита, имеющего состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Все цеолиты имеют слоистую пористую структуру с отрицательно заряженными ионообменными группами на поверхности каждого слоя (рис. 44).

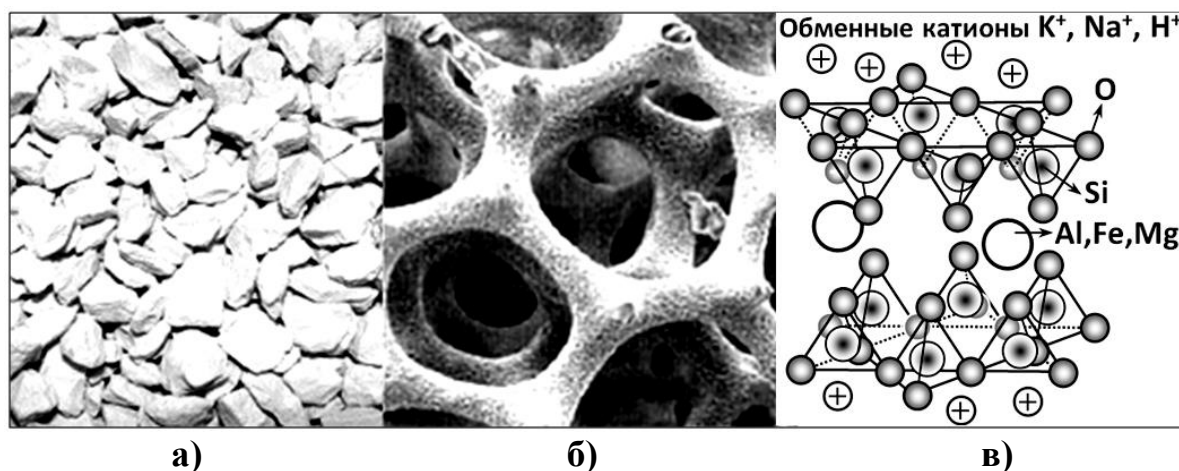
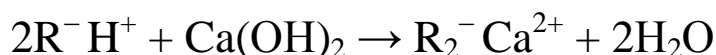


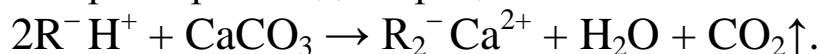
Рисунок 44. Цеолит в натуральном виде (а), при увеличении в микроскопе (б) и кристаллическая решетка цеолита (в)

Между слоями и в порах находятся молекулы воды и растворенные в ней электролиты, которые участвуют в ионном обмене.

Процессы удобрения и мелиорации почвы минеральными удобрениями также связаны с ионным обменом. Например, при известковании кислых почв реакция ионного обмена протекает необратимо:



Другим приемом мелиорации является мелование кислых почв, при котором происходит процесс



Природные и синтетические иониты используются в процессах обессоливания и очистки воды главным образом от солей жесткости. В настоящее время с этой целью широко применяют ионообменные смолы, имеющие полимерную углеводородную матрицу с фиксированными ионообменными группами.

Адсорбция на поверхности раздела жидкость – газ

Согласно второму закону термодинамики, в системах, обладающих избытком свободной энергии, могут самопроизволь-

но протекать процессы, понижающие запас энергии. Жидкости, в частности вода, образуя поверхности с другими фазами, стремятся их уменьшить. Капли воды в воздушной среде имеют форму шара, так как при равных объемах тел шарообразная поверхность минимальна. Уменьшение свободной энергии поверхности может быть достигнуто также снижением поверхностного натяжения. Рассмотрим различие в энергетическом состоянии молекул воды, находящихся на поверхности раздела вода-воздух и внутри жидкой фазы (рис. 45 а).

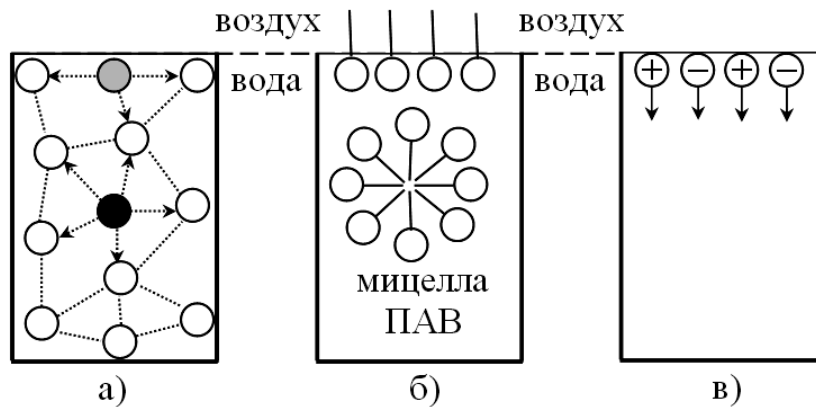


Рисунок 45. Схемы явлений на поверхности раздела вода-воздух: а) силы, действующие на молекулы воды, б) адсорбция ПАВ, в) адсорбция поверхностно-инактивных веществ.

Каждая из молекул внутри жидкости окружена подобными ей полярными молекулами воды и вступает с ними в диполь-дипольные взаимодействия. При этом равнодействующая всех сил притяжения со стороны других молекул равна нулю. Если же молекула находится на поверхности, то силы притяжения со стороны молекул газа ничтожны, равнодействующая сил взаимодействия с другими поверхностными молекулами равна нулю. Но со стороны жидкости имеют место диполь-дипольное взаимодействие, в результате чего поверхностная молекула стремится быть втянутой внутрь. Поэтому поверхность стремится к сокращению. Сила, действующая на поверхностные молекулы со стороны нижележащих, определяет величину поверхностного натяжения.

Для увеличения поверхностного натяжения необходимо преодолеть вызывающие его силы, то есть затратить энергию.

Энергия, необходимая для увеличения поверхности жидкости на 1 м^2 называется коэффициентом поверхностно-

го натяжения или просто поверхностным натяжением (σ). Поверхностное натяжение выражается в единицах работы ($\text{Дж}/\text{м}^2$) или силы ($\text{Н}/\text{м}$). На границе раздела вода-воздух при $20\text{ }^\circ\text{C}$ поверхностное натяжение равно $72,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$. Эта величина соответствует суммарной энергии водородных связей, которые поверхностная молекула воды образует с нижележащими. Поверхностное натяжение на границе бензол-воздух при этом равно $28,9 \text{ Дж}/\text{м}^2$, а ртути $471,6 \text{ Дж}/\text{м}^2$. В отличие от воды, молекулы бензола связаны лишь слабыми дисперсионными взаимодействиями. В ртути же связь между атомами осуществляется прочной металлической связью, в результате чего ее поверхностное натяжение очень велико.

С повышением температуры поверхностное натяжение вследствие разрыва части водородных связей снижается, приближаясь к нулю при достижении температуры кипения.

Рассмотрим особенности влияния растворенных веществ на поверхностное натяжение воды и закономерности их адсорбции на границе раздела жидкость - газ. На этой границе, в отличие от твердой поверхности, отсутствуют активные центры и поэтому все участки поверхности равноценны. При этом молекулы адсорбированных веществ не локализуются, а могут свободно перемещаться.

В зависимости от особенностей взаимодействия адсорбированных веществ с водой они подразделяются на два вида: **поверхностно-активные (ПАВ)** и **поверхностно-инактивные**. ПАВ обладают дифильным строением: их молекулы состоят из двух частей – гидрофильной и гидрофобной. Гидрофильную часть молекул ПАВ образуют группировки атомов, соединенных сильнополярными ковалентными связями ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$ и др.). Гидрофобная часть молекулы представляет собой группировки атомов, связанных неполярными или слабополярными ковалентными связями, представляющими собой углеводородные радикалы. Среди ПАВ выделяют неионогенные, не образующие ионов в растворе (спирты, амины, высшие жирные кислоты, белки и др.) и ионогенные (мыла, сульфокислоты, соли аминов и др.). При адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость-газ, согласно принципу «подобное в подобном», ориентация молекул происходит так, что гидро-

фобные углеводородные радикалы вытесняются из полярной водной среды, а гидрофильные полярные части молекул втягиваются в воду (рис. 45 б).

Выталкивающее действие воды на гидрофобные части молекул ПАВ способствует накоплению их в поверхностном слое. Так как процесс адсорбции самопроизволен, то адсорбция ПАВ в поверхностном слое снижает свободную энергию, что выражается в уменьшении поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение снижается с увеличением концентрации ПАВ вплоть до того, пока их молекулы не образуют плотно упакованный слой на поверхности. Дальнейшее увеличение концентрации вызывает появление внутри водной фазы межмолекулярных образований, называемых мицеллами. Мицеллы формируются так, что углеводородные радикалы ПАВ вступают между собой в дисперсионные взаимодействия, а гидрофильные части их молекул ориентируются в водную среду.

На накопление молекул ПАВ в поверхностном слое влияет величина углеводородного радикала. Эта закономерность определяется **правилом Траубе-Дюкло**, которое выведено на примере гомологического ряда разбавленных растворов предельных одноосновных карбоновых кислот. **Удлинение углеводородной цепи в жирных кислотах на одну $-CH_2-$ группу увеличивает их способность к адсорбции в 3,2 раза** (рис. 46). Это правило справедливо при температуре 298 К (25 °С), а с ее повышением коэффициент 3,2 уменьшается и стремится к 1.

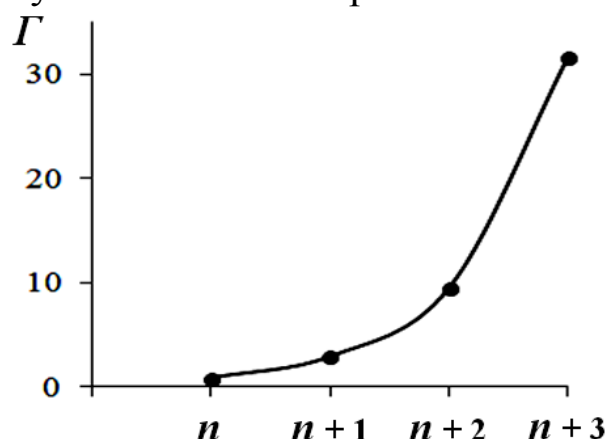


Рисунок 46. Изменение способности ПАВ к адсорбции (Γ) в зависимости от содержания атомов углерода в радикале жирных кислот (n)

Поверхностно-инактивные вещества по сравнению с ПАВ имеют более высокую растворимость. К ним в основном относятся все неорганические хорошо диссоциирующие электролиты – соли, щелочи, соляная, серная, азотная кислоты и др. Поверхностно-инактивные вещества повышают поверхностное натяжение раствора. Причина этого состоит в том, что их ионы гидратируются за счет ион-дипольных взаимодействий и поэтому стремятся уйти вглубь раствора, вовлекая при этом во взаимодействие и поверхностные молекулы воды (рис. 45 в). Так как интенсивность ион-дипольных взаимодействий выше, чем диполь-дипольных (рис. 45 а), то для образования новой поверхности необходимо разорвать более прочные водородные связи и тем самым затратить большую энергию.

Зависимость между поверхностным натяжением и концентрацией веществ в растворе установлена Гиббсом и описывается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial C},$$

где Γ – величина адсорбции в поверхностном слое, C – концентрация вещества, $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ – изменение поверхностного натяжения (σ) с изменением концентрации вещества.

Анализ уравнения Гиббса показывает, что если адсорбция положительна ($\Gamma > 0$), то $\frac{\partial \sigma}{\partial C} < 0$, то есть поверхностное натяжение с ростом концентрации снижается, что характерно для ПАВ. Для поверхностно-инактивных веществ, как отмечено выше, ($\Gamma < 0$), а следовательно, $\frac{\partial \sigma}{\partial C} > 0$, то есть с ростом их концентрации поверхностное натяжение повышается.

Некоторые вещества, например сахара, при растворении в воде не изменяют поверхностного натяжения, находясь между ПАВ и поверхностно-инактивными веществами. Для таких веществ $\frac{\partial \sigma}{\partial C} = 0$, а следовательно, $\Gamma = 0$ и накопление молекул в поверхностном слое не происходит.

Величину $\frac{\partial \sigma}{\partial C}$ называют **поверхностной активностью**. Поверхностная активность мыл, сульфомыл и других органиче-

ских ПАВ с относительно высокой молекулярной массой очень высока. Учет этого показателя важен, например, при разработке режимов работы водоочистных сооружений. ПАВ находят широкое применение в различных областях деятельности человека. Это многочисленные моющие средства и эмульгаторы, используемые в быту, при производстве пищевых продуктов, в технике, где используются их полезные качества. Однако использование ПАВ имеет и негативные последствия. Некоторые ПАВ, такие как мыла органических кислот, относительно безопасны, так как разлагаются на специальных очистных сооружениях и даже в окружающей среде. В то же время сульфомыла, являющиеся основой современных моющих средств, разлагаются не полностью, а некоторые, например, алкиларилсульфонаты (некали) почти не разлагаются. Сброс токсичных вод, содержащих сульфомыла, без очистки в окружающую среду вызывает гибель водной фауны и угнетение флоры. По отрицательному влиянию на окружающую среду ПАВ занимают одно из первых мест. Поэтому задачей производителей является разработка технологий получения относительно безопасных ПАВ для природы и человека.

Смачивание

В природе и технике встречаются явления, связанные со взаимодействием адсорбента и растворителя, называемое **смачиванием**. Если на твердую поверхность нанести каплю воды, то капля образует с поверхностью так называемый **угол смачивания**. При этом в зависимости от взаимной природы твердого тела и жидкости, краевые углы смачивания будут различны (рис. 47).

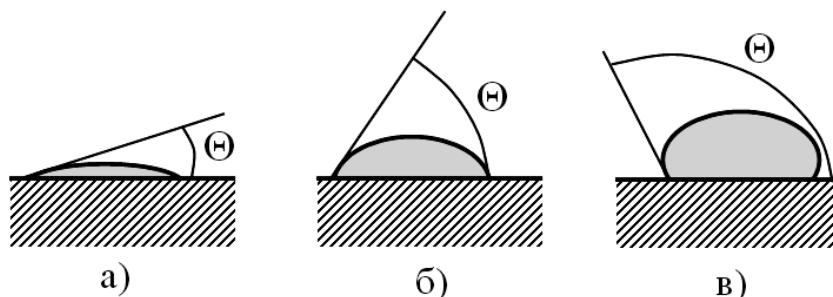


Рисунок 47. Виды краевых углов смачивания. Θ – краевой угол смачивания.

Если капля практически полностью растекается (рис. 47а) и краевой угол мал, то говорят о практически полной смачивае-

мости поверхности. Если $0^\circ < \Theta < 90^\circ$ (рис. 47б), то это ограниченное смачивание, а если угол Θ – тупой (более 90°), то поверхность несмачиваемая или плохо смачиваемая (рис. 47в). Степень смачиваемости B измеряется косинусом краевого угла:

$$B = \cos \Theta.$$

В общем, чем больше $\cos \Theta$, тем лучше поверхность твердого тела смачивается жидкостью.

Краевой угол образуется в результате взаимодействия сил **адгезии** и **когезии**. Силы адгезии действуют между поверхностными слоями частиц твердой и жидкой фаз, а когезии – между частицами внутри каждой из фаз. При преобладании сил адгезии краевой угол мал и поверхность хорошо смачивается. Полное смачивание наблюдается, например, при взаимодействии воды с хлопком (вата легко прилипает к мокрой поверхности, т.к. велики силы адгезии). Неполное смачивание водой наблюдается на металлах, покрытых оксидами (алюминий, ржавое железо). Очень плохо смачиваются тефлон, парафин, воск, покрытые жиром поверхности, для которых преобладают силы когезии внутри жидкой фазы. Очень велики силы когезии в ртути, атомы которой объединены металлической связью. Поэтому ртуть легко образует шарики, рассыпаясь по поверхности.

Твердые поверхности, хорошо смачиваемые водой, называются гидрофильными, а плохо смачиваемые – гидрофобными (олеофильными).

Олеофильные поверхности хорошо смачиваются неполярными или малополярными жидкостями – бензолом, гексаном и др., а гидрофильные – полярными, в первую очередь водой. Гидрофильные поверхности раздела фаз имеют многие природные объекты, в частности, почвы, в состав которых входят молекулы полиэлектролитов. На хорошо смачиваемых почвах существует оптимальный почвенный режим, что обеспечивает высокую эффективность сельскохозяйственной деятельности. Однако, попадание в почву гидрофобных веществ, например, разлив бензина или масел, выбросов автомобилей вблизи автострад ухудшает ее смачиваемость и тем самым водный режим.

Гидрофильные поверхности специальной обработкой могут превращаться в олеофильные. Например, хлопчатобумаж-

ные ткани, активно впитывающие воду, после обработки ПАВ становятся гидрофобными, так как между хлопком и полярной частью ПАВ происходят сорбционные взаимодействия, а неполярная гидрофобная часть молекул сорбата образует поверхностный слой (рис. 48).

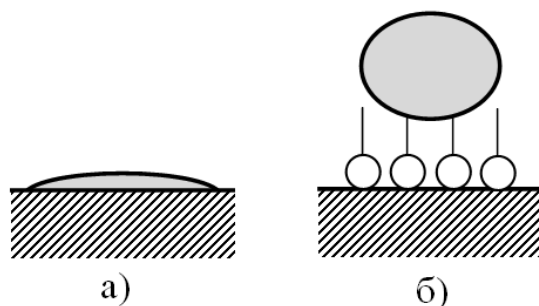


Рисунок 48. Гидрофобизация смачиваемой поверхности (а) путем сорбции ПАВ (б).

Подобным методом получают несмачивающиеся ткани, используемые для защиты от атмосферных осадков.

7.2 Дисперсные системы

Дисперсной называют систему, в которой одно вещество в раздробленном (дисперсном) состоянии равномерно распределено в массе другого вещества. Раздробленное вещество называют **дисперсной фазой**, а среду, в которой оно распределено, – **дисперсионной средой**.

Дисперсные системы многообразны. Все биологические системы – микроорганизмы, растения, животные, человек, а также воздух, природные и технические воды, горные породы представляют собой дисперсные системы. Для характеристики дисперсных систем используют понятие «степень дисперсности».

Степень дисперсности (α) – это величина, обратная величине линейного размера частиц дисперсной фазы: $\alpha = \frac{1}{l}$. Для сферических частиц линейным размером считают диаметр d . Иногда дисперсные системы характеризуют величиной удельной поверхности. **Удельная поверхность ($S_{уд.}$)** – это отношение суммарной поверхности частиц дисперсной фазы S к их объему V : $S_{уд.} = \frac{S}{V}$. С повышением степени дисперсности удельная поверхность быстро растет (рис. 49).

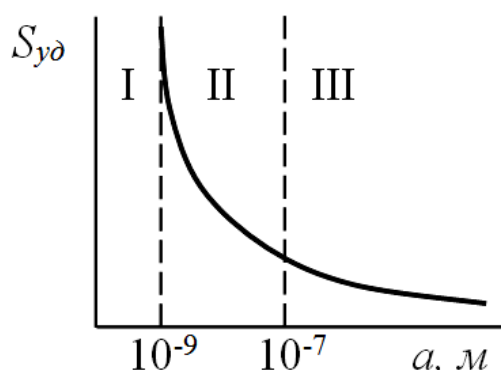


Рисунок 49. Зависимость удельной поверхности ($S_{уд}$) от размера частиц (a). I – молекулярно-дисперсные системы, II – коллоидно-дисперсные системы, III – грубодисперсные системы.

Уменьшение размера частиц дисперсной фазы на порядок (в 10 раз) приводит к увеличению суммарной удельной поверхности тоже в 10 раз. Так, если размер частиц общим объемом 1 м^3 равен 10^{-7} м, то удельная поверхность составляет $6 \cdot 10^7 \text{ м}^2$, а при размере частиц 10^{-9} м $S_{уд} = 6 \cdot 10^9 \text{ м}^2$. Дальнейшее дробление частиц теряет смысл, так как атомы и молекулы имеют размеры порядка 10^{-10} м.

Классификация дисперсных систем

Дисперсные системы классифицируются в первую очередь по степени дисперсности (α) на три типа.

Таблица 12. Классификация дисперсных систем

Системы	Диаметр частиц d , м	Степень дисперсности α , м^{-1}
Грубодисперсные	$> 10^{-7}$	$< 10^7$
Коллоидно-дисперсные	$10^{-9} - 10^{-7}$	$10^9 - 10^7$
Молекулярно-дисперсные (истинные растворы)	$< 10^{-9}$	$> 10^9$

Грубодисперсные системы характеризуются тем, что частицы их дисперсионной среды не проходят через тонкие бумажные фильтры, быстро оседают, видны в обычный микроскоп. К ним относятся многие природные образования – песок, глина, ил, горные породы и т. д.

Если дисперсная фаза грубодисперсной системы состоит из твердых частиц, а дисперсионная среда из жидкости (вода), то систему называют **суспензией** или **взвесью**. Если же дисперсная фаза и дисперсионная среда – взаимно несмешивающи-

еся жидкости, то эта система называется **эмульсией**, например, масло в воде.

Молекулярно-дисперсные системы устойчивы и образуются самопроизвольно. Примерами таких систем могут служить растворы химически чистых веществ, приготовленных на дистиллированной воде, свободной от пыли, газов и других примесей.

Коллоидно-дисперсные системы занимают промежуточное положение между грубо- и молекулярно-дисперсными. Они характеризуются тем, что частицы их дисперсной фазы проходят через тонкие фильтры, но задерживаются на ультрафильтрах, а также видны в ультрамикроскоп. Коллоидно-дисперсные системы имеют очень высокую степень дисперсности ($10^9 - 10^7 \text{ м}^{-1}$), то есть обладают широко развитыми поверхностями раздела. Если в качестве дисперсионной среды выступает вода, а дисперсная фаза является твердой, то такие системы называют **лиофобными коллоидами** или **гидрозолями**.

Для характеристики этих систем используют понятия «кинетическая» и «агрегативная» устойчивость. **Кинетическая устойчивость** определяется размером частиц дисперсной фазы, а **агрегативная** – противодействием их слипанию (образованию агрегатов из частиц). Структурной единицей коллоидно-дисперсных систем является мицелла – агрегат, состоящий из множества молекул. По сравнению с молекулярно-дисперсными системами коллоидно-дисперсные обладают агрегативной неустойчивостью, причиной чего является их гетерогенность. Хорошо развитая суммарная поверхность раздела коллоидно-дисперсных систем определяет большие величины свободной энергии, которая всегда, согласно известному принципу, стремится к минимуму. Понижение свободной энергии осуществляется уменьшением суммарной поверхности частиц, их укрупнением (слипанием). Агрегативная устойчивость может быть повышена добавлением в системы различных стабилизаторов – электролитов, ПАВ и др.

К коллоидно-дисперсным системам относятся также растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Эти растворы соответствуют коллоидно-дисперсным по величине частиц дисперсной фазы, имеющих размер $10^{-9} - 10^{-7} \text{ м}$ (молекулярная масса ВМС может достигать сотен тысяч и миллионов Да). Раство-

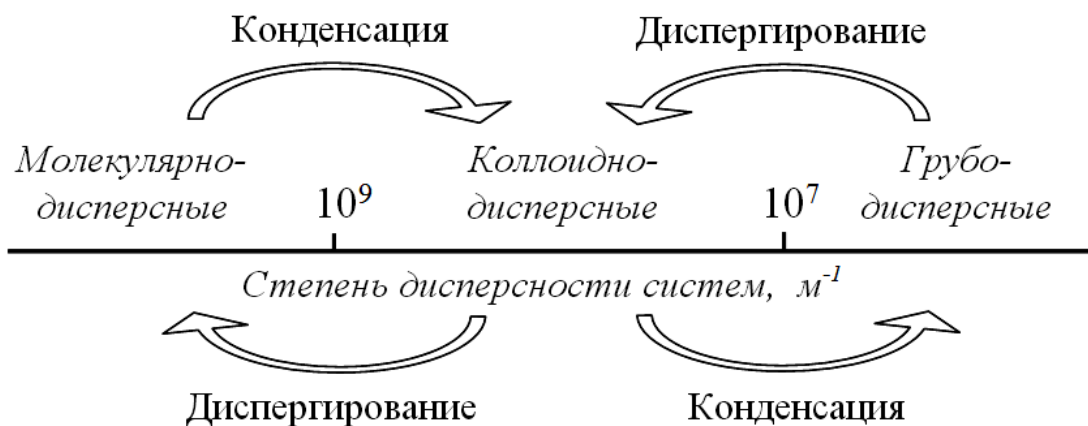
ры ВМС характеризуются большой интенсивностью взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды и обладают высокой агрегативной устойчивостью. К ним относятся растворы белков, полисахаридов и других ВМС.

Все природные дисперсные системы обычно содержат частицы различных размеров и поэтому не могут быть строго отнесены к той или иной группе. Так воздух, состоящий из молекул газов, всегда содержит частицы пыли, пары воды. Речная вода содержит соли, несет коллоидные частицы поликремневой кислоты, гидроксидов железа и алюминия, микроорганизмы, а горные реки, кроме перечисленного, и грубодисперсные песчинки, гравий и гальку. Клеточный сок животных и растений содержит неорганические соли, белковые образования и более крупные надмолекулярные структуры. Почва содержит грубодисперсные частицы минеральной части, коллоидно-дисперсные частицы, образуемые гумусовыми фрагментами, почвенную влагу, содержащую растворенные в ней соли, и воздух. Таким образом, природные дисперсные системы являются **полидисперсными**, содержащими частицы, относящиеся ко всем группам приведенной классификации.

Полидисперсные системы природных вод формируются различными путями. Например, подземные воды, как дисперсные системы, содержат соли, поступающие из горных пород при растворении и выщелачивании (молекулярно-дисперсные) и коллоидно-растворимые кремнезем и гидроксиды поливалентных металлов (коллоидно-дисперсные частицы). Содержание в них грубодисперсных частиц и микроорганизмов минимально. Поверхностные, в частности речные, воды более полидисперсны. Они содержат грубодисперсные и коллоидно-дисперсные частицы, образующиеся при выветривании горных пород, микроорганизмы, продукты жизнедеятельности живых организмов, соли, вещества, поступающие в реки со сточными водами и т. д.

Получение коллоидно-дисперсных систем

Коллоидно-дисперсные системы могут быть получены двумя группами методов – диспергирование и конденсация. На схеме показаны пути их получения из молекулярно-дисперсных и грубодисперсных систем.



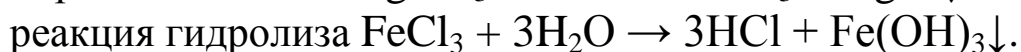
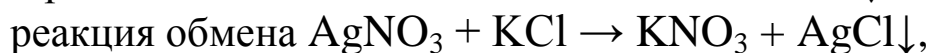
При диспергировании происходит уменьшение размеров частиц, повышение степени дисперсности и увеличение суммарной поверхностной энергии. При этом связи между частицами вещества разрываются, для чего потребляется энергия извне. Следовательно, эти процессы являются эндотермическими и несамопроизвольными. Методами диспергирования являются: **механические**, например, дробление вещества в коллоидных мельницах, **ультразвуковые** (быстрое сжатие и расширение под действием ультразвука), **пептизация** (добавление в систему «раствор-осадок» электролита, снижающего прочность связи между частицами осадка). Диспергирование высокомолекулярных соединений может проходить путем гидратации их функциональных групп при действии воды.

В природных условиях диспергирование происходит при воздействии на крупные объекты воды, ветра, температуры, растительных организмов. Например, горные породы в прибрежной части моря дробятся под действием прибоя. Процесс их выветривания активно проходит при резком изменении атмосферного давления. Переход температуры окружающей среды через 0°C вызывает акты замораживания и размораживания содержащейся в трещинах горных пород воды и вследствие разности плотностей льда и воды приводит к дроблению горных пород. Корневища растений вследствие осмоса при набухании также вызывает диспергирование камня. Чем интенсивнее колебание этих факторов, тем мельче становятся размеры частиц системы. Из монолитных камней образуются щебни, далее гравий, песок, глина и, наконец, коллоидно-дисперсные частицы.

Конденсация вещества из молекулярно-дисперсных систем, приводящая к образованию коллоидно-дисперсных ча-

стиц, происходит с уменьшением степени дисперсности и понижением величины поверхностной энергии системы. Этот процесс проходит самопроизвольно и с выделением тепла.

В основе методов конденсации чаще всего лежат **химические реакции**, продуктами которых являются малорастворимые соединения. Например:



Коллоидно-дисперсные системы могут быть получены также **заменой растворителя**. Например, золь серы в воде может быть получен добавлением к ее раствору в спирте (молекулярно-дисперсная система) воды, в которой сера практически нерастворима и ее молекулы укрупняются в агрегаты со степенью дисперсности, соответствующей коллоидному состоянию.

Образование коллоидно-дисперсной системы и дальнейший ее переход в грубодисперсную можно наблюдать на примере атмосферных осадков. Если воздух, содержащий пары воды (молекулярно-дисперсная система), охлаждается, то это приводит к образованию тумана, представляющего собой коллоидно-дисперсную систему. Укрупнение частиц проходит с образованием водородных связей и поэтому с выделением тепла. При этом, согласно правилу Ле Шателье, равновесие пар-жидкость смещается в сторону образования капелек тумана. По той же причине дальнейшее понижение температуры вызывает еще большее укрупнение частиц, образование капель дождя или снежинок (грубодисперсные частицы).

Свойства коллоидно-дисперсных систем

Коллоидно-дисперсные системы характеризуются набором свойств, которые относятся к трем группам: **молекулярно-кинетические, оптические и электрические**.

Молекулярно-кинетические свойства. К молекулярно-кинетическим свойствам относятся *броуновское движение, диффузия и седиментационное равновесие*. По этим свойствам коллоидные системы принципиально не отличаются от истинных растворов. Однако у коллоидно-дисперсных систем они проявляются гораздо слабее, чем у молекулярно-дисперсных.

Броуновское движение имеет молекулярно-кинетическую природу и заключается в непрерывном хаотическом движении коллоидных частиц. Интенсивность броуновского движения не зависит от природы вещества и изменяется в зависимости от температуры. Броуновское движение является результатом молекулярного движения и отражает взаимодействие молекул дисперсионной среды с частицами дисперсной фазы. На основании исследований броуновского движения может быть рассчитан коэффициент диффузии коллоидной частицы:

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где N_A – число Авогадро, η – динамическая вязкость системы, r – радиус частиц дисперсной фазы.

Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентрации молекул и коллоидно-дисперсных частиц за счет их беспорядочного теплового движения. Диффузия коллоидных частиц подчиняется тем же законам, что были установлены Фиком для диффузии газов (раздел 5). Вследствие гораздо больших размеров коллоидных частиц коэффициенты их диффузии на несколько порядков ниже, чем молекул и ионов. Поэтому выравнивание концентраций в коллоидных растворах проходит очень медленно. Обратным диффузии процессом является **флуктуация**. Она возникает за счет того, что при беспорядочном движении в одинаковых объемах системы число частиц не одинаково.

Очень важным молекулярно-кинетическим свойством коллоидно-дисперсных систем является *седиментационное равновесие*. В коллоидных растворах одновременно действуют два вида противоположно направленных сил: 1) силы, вызывающие диффузию, приводящие к выравниванию концентраций и 2) сила тяжести, под действием которой частицы дисперсной фазы оседают. Процесс осаждения частиц называется **седиментацией**. При выравнивании сил наступает седиментационное равновесие, которое описывается выражением:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d - d_0) \cdot g}{\eta},$$

где v – скорость оседания частиц, d и d_0 – соответственно плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды, r – радиус частицы, η – вязкость системы, g – ускорение свободного падения.

Из уравнения видно, что с большей скоростью оседают более крупные частицы (большая величина r). При $r > 2$ мкм влияние диффузии практически равно нулю, и преобладают силы тяжести, в результате чего скорость седиментации резко возрастает и образуется осадок. Скорость седиментации можно резко увеличить повышением ускорения силы тяжести применением центрифугирования в ультрацентрифугах – аппаратах с очень большим числом оборотов.

При седиментационном равновесии наблюдается распределение частиц с уменьшением концентрации от нижних слоев к верхним. Это распределение характеризуется гипсометрическим законом Лапласа:

$$h = \frac{RT}{g \cdot M} \ln \frac{C_1}{C_2},$$

где C_1 – концентрация частиц дисперсной фазы на исходном уровне, C_2 – их концентрация на высоте h , M – молекулярная масса вещества.

При разработке систем очистки воды или выявлении гранулометрического состава почв и грунтов расчеты проводятся с использованием условий седиментационного равновесия и гипсометрического закона.

Большое влияние на скорость оседания частиц оказывает **вязкость** дисперсной системы. Чем выше вязкость, тем большей устойчивостью обладает система. Теория вязкости коллоидно-дисперсных систем разработана Эйнштейном. Он рассматривал гидрозоль как суспензию с дисперсной фазой в виде твердых шаров, в которой вязкость линейно зависит от объемной доли дисперсной фазы φ .

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi)$$

где η и η_0 – соответственно вязкость системы и дисперсионной среды, α – коэффициент, зависящий от формы частиц дисперсной фазы. В случае шарообразной формы дисперсных частиц $\alpha = 2,5$, а для частиц другой формы он выше. Очень высокой вязкостью обладают растворы высокомолекулярных соедине-

ний, особенно в условиях, когда их макромолекулы максимально развернуты.

Вязкость дисперсной системы также зависит от степени дисперсности. При одинаковых массовых концентрациях коллоидных растворов вязкость системы с более мелкими частицами выше, чем с более крупными.

Оптические свойства. Оптические свойства коллоидно-дисперсных систем отличаются от свойств молекулярно- и грубодисперсных систем. К ним относятся: *опалесценция, эффект Фарадея-Тиндаля, окраска*. В основе этих явлений лежит рассеяние и поглощение света коллоидными частицами.

Главная причина рассеяния света – соотношение между размерами частиц дисперсной фазы и длиной полуволны света.

Если $D \gg \frac{\lambda}{2}$, где D – диаметр частицы, λ – длина волны света, то имеют место отражение, преломление, внутреннее отражение и поглощение света. Если же $D \leq \frac{\lambda}{2}$, то наблюдается диффракционное рассеяние света – отражение световых волн, расходящихся под разными углами. Размер коллоидных частиц 1 - 100 нм, а диапазон длин волн видимого света 380 - 760 нм, следовательно, выполняется условие $D < \frac{\lambda}{2}$, и поэтому коллоидная частица рассеивает свет. Визуально это наблюдается в виде явления, называемого *опалесценцией*. Опалесцирующие растворы являются мутными. При этом их окраска сдвинута в сторону меньшей длины волны видимой части спектра (белые гидрозоли опалесцируют голубоватым цветом).

Эффект Фарадея-Тиндаля заключается в появлении свечения в коллоидном растворе при пропускании через него пучка света. Рассеянные под углом 90° лучи фиксируются в виде светящихся точек глазом наблюдателя. При пропускании же света через молекулярно-дисперсную систему раствор кажется темным из-за отсутствия рассеяния (рис. 50).

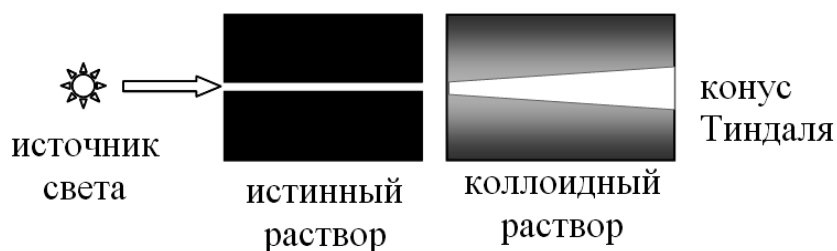


Рисунок 50. Эффект Фарадея-Тиндаля

Интенсивность (I) рассеянного света описывается уравнением Рэлея:

$$I = \frac{k \cdot n \cdot V^2}{\lambda^4},$$

где n – число частиц в данном объеме, V – объем каждой частицы, λ – длина волны, k – константа.

Закон Рэлея показывает, что наиболее интенсивно рассеиваются лучи коротковолновой части спектра. Поэтому в проходящем свете бесцветные золи кажутся красноватыми, а в рассеянном – голубоватыми. В ветреную погоду, когда воздух содержит мельчайшие частицы пыли, рассеиваются коротковолновые лучи, а проходящий свет красный, что наблюдается на закате солнца. Голубой цвет неба связан с флуктуацией плотности атмосферы, в результате чего мы наблюдаем рассеянный свет.

Окраска коллоидных растворов связана с поглощением света. Наблюдаемый проходящий световой поток определенной длины волны образуется за счет поглощения коллоидным раствором излучений с другими длинами волн. Например, гидрозоль As_2S_3 желтого цвета, так как он интенсивно поглощает голубые лучи. Твердые коллоидно-дисперсные системы, например драгоценные камни, окрашены благодаря коллоидно-дисперсным примесям. Так, дисперсионной средой рубина и сапфира является Al_2O_3 белого цвета. Мелкораздробленные примеси оксидов хрома приводят к поглощению зеленых и голубых лучей, в результате чего рубин кажется красным. Примеси TiO_2 , придающие сапфиру синий цвет, поглощают красные лучи.

Электрические свойства. Исследования электрических свойств коллоидных растворов и строения двойного электрического слоя привели к созданию мицеллярной теории строения коллоидных частиц. Большой вклад в разработку этой теории

внесли советские ученые А. В. Думанский, Н. Н. Песков, А. Н. Фрумкин и др. Основные положения мицеллярной теории строения коллоидных частиц сводятся к следующему:

- Каждый гидрозоль состоит из двух частей – **мицелл** и **интермицеллярной жидкости**. Мицеллы составляют дисперсную фазу, а интермицеллярная жидкость – дисперсионную среду, образованную раствором электролита.
- Коллоидная мицелла состоит из **ядра, адсорбционного и диффузного слоев**.
- **Ядро мицеллы** представляет собой микрокристалл или агрегат из многих микрокристаллов.

Поверхность ядра обладает запасом свободной энергии и избирательно поглощает ионы из интермицеллярной жидкости. На поверхности ядра предпочтительно адсорбируются ионы, способные достраивать его кристаллическую решетку или образующие с ионами, входящими в состав кристаллической решетки, малорастворимые соединения (правило Фаянса - Панета). В результате поверхность ядра мицеллы приобретает заряд.

- Ионы, создающие заряд ядра мицеллы, называются **потенциалообразующими** или **потенциалоопределяющими**.
- Образующийся заряд притягивает из интермицеллярной жидкости противоположно заряженные ионы – **противоионы**, часть которых достаточно прочно удерживается вблизи поверхности, но полностью не нейтрализует ее заряд. Потенциалоопределяющие ионы с этой частью противоионов образуют **адсорбционный слой**.
- Остальная часть противоионов, количество зарядов которых равно разности между количеством зарядов потенциалообразующих ионов (n) и противоионов адсорбционного слоя ($n-x$), расположена на более удаленном расстоянии от ядра, образуя **диффузный слой**.
- Ядро вместе с адсорбционным слоем образует **гранулу**, а гранула с диффузным слоем – **мицеллу**. Гранула имеет либо положительный, либо отрицательный заряд. Мицелла всегда электронейтральна.

Строение мицеллы схематически показано на рис. 51.

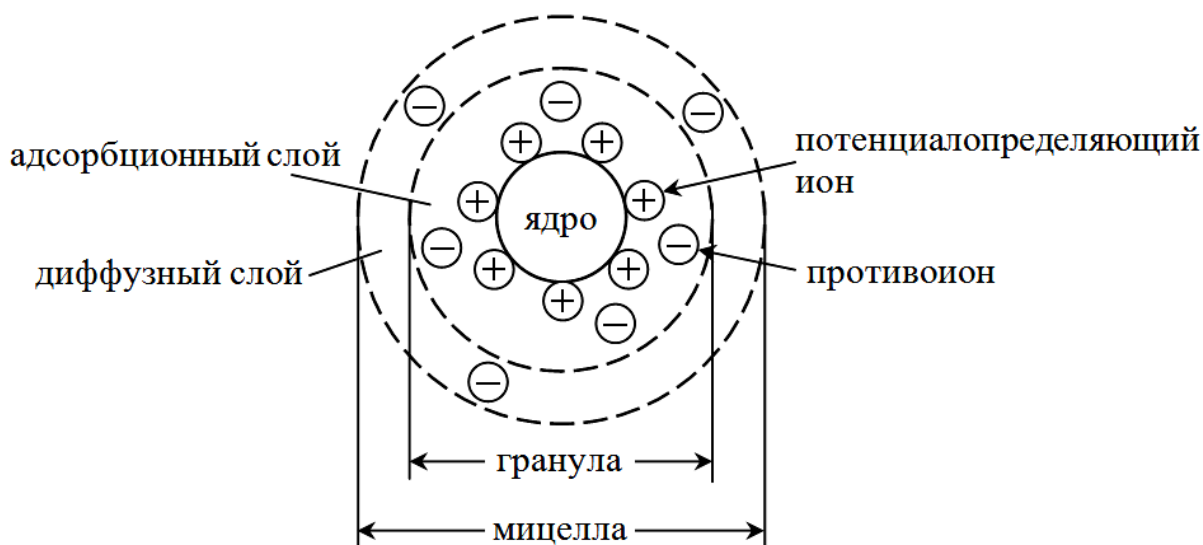
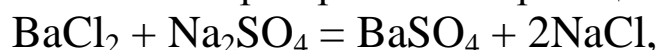
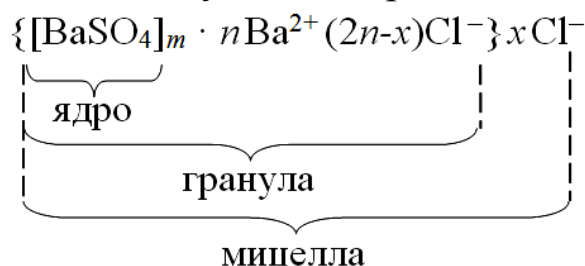


Рисунок 51. Строение мицеллы

Заряд гранулы зависит от способа получения коллоидного раствора и может меняться. При протекании реакции:

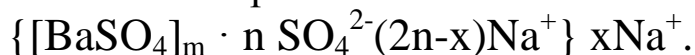


если в растворе присутствует избыток BaCl_2 , в начальной стадии (до точки эквивалентности) образуется кристаллическое ядро BaSO_4 (обозначенное на схеме квадратными скобками) на поверхности которого из раствора адсорбируются ионы бария. Противоионами являются анионы хлора, так как все добавляемые в смесь сульфат-ионы входят в состав ядра. Краткая запись строения мицеллы выглядит следующим образом:



Гранула, обозначенная фигурными скобками, в данном случае будет заряжена положительно.

За точкой эквивалентности наблюдается избыток Na_2SO_4 , все ионы бария будут переведены в состав ядра в виде BaSO_4 . Тогда потенциалопределяющими ионами будут сульфат-ионы, а противоионами – ионы натрия:



Заряд гранулы в этом случае будет отрицательным.

С начала XIX века известны свойства коллоидных систем, носящих название **электрокинетических**. Это электроосмос и электрофорез. Строение мицеллы позволяет выявить сущность этих явлений. Если коллоидная мицелла находится в поле постоянного электрического тока, то отдельные ее части начинают мигрировать в противоположные стороны. Гранула, составляющая основную массу мицеллы, движется в одну сторону, а ионы диффузного слоя в другую (рис. 52). Таким образом, **электрофорез** – это движение гранул в поле постоянного электрического тока к противоположному полюсу, а **электроосмос** – перенос ионов диффузного слоя с их гидратными оболочками к другому полюсу. Электрофорез и электроосмос не являются односторонними, а всегда протекают одновременно.

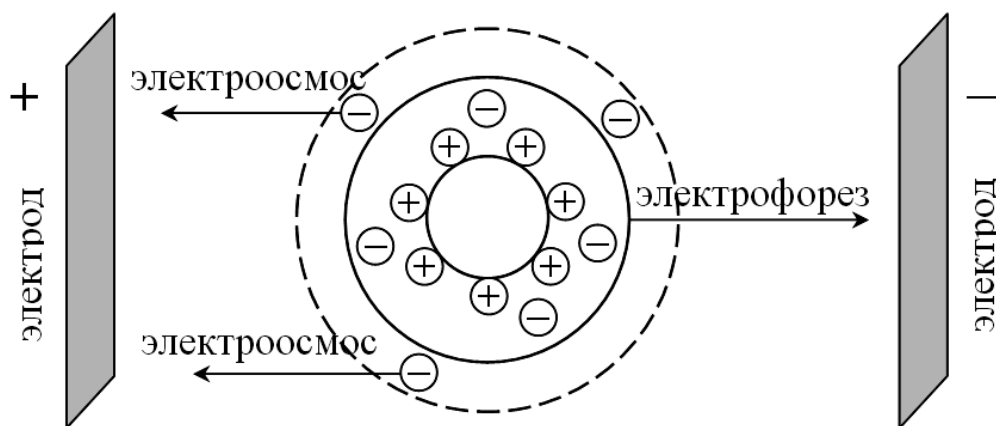


Рисунок 52. Схема электрофореза и электроосмоса

Изучение электрокинетических явлений показало, что у поверхности коллоидных частиц образуется двойной электрический слой и возникает скачок потенциала. Причиной этого является то, что на поверхности ядра сорбируются потенциалообразующие ионы, а противоионы в силу электростатического притяжения располагаются вблизи них. В растворах ВМС двойной слой образуется за счет диссоциации полярных групп их молекул. Современная теория двойного электрического слоя у поверхности коллоидных частиц строится на основе теории строения двойного слоя Штерна, разработанной для твердых металлических электродов. Дальнейшее развитие этой теории применительно к коллоидным системам позволило объяснить проблему их устойчивости и сущность электрокинетических явлений. Согласно представлениям, разработанным российскими учеными Фрумкиным и Дерягиным, при относительном движении

жидкой и твердой фаз плоскость скольжения их лежит на некотором расстоянии от твердой фазы. Слой жидкой фазы толщиной 2-3 молекулы при движении фаз остается неподвижным у твердой фазы. Плоскость скольжения соответствует границе между адсорбционным и диффузным слоями мицеллы (рис. 53).

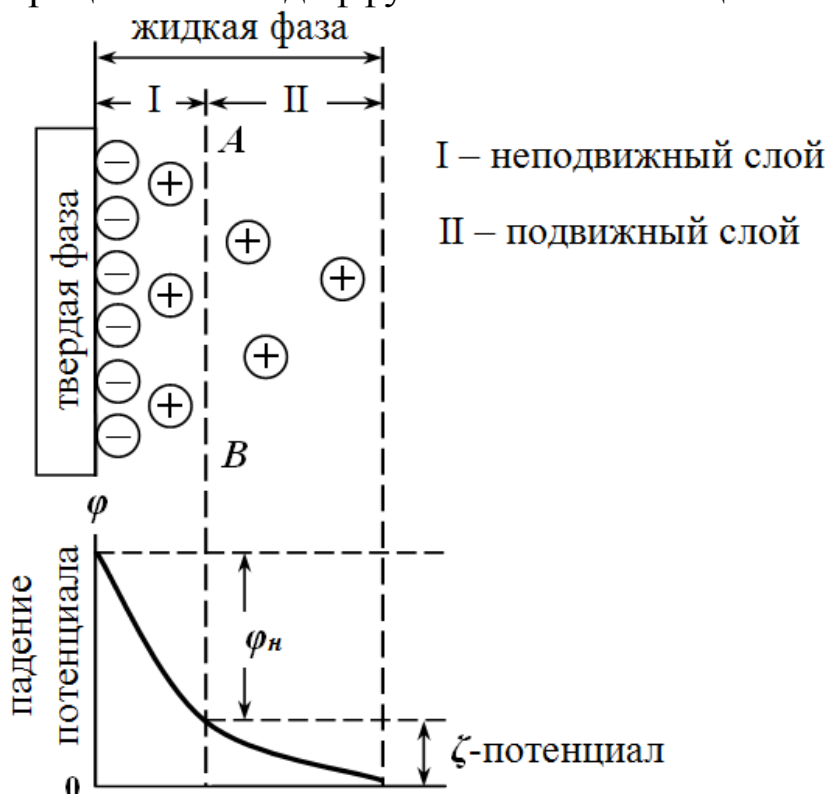


Рисунок 53. Строение двойного электрического слоя у поверхности коллоидной частицы. АВ – плоскость скольжения

В неподвижном слое содержатся не все противоионы, а только их часть, которая не компенсирует заряд поверхности, а только снижает его. Остальная часть противоионов находится в подвижном слое. Некомпенсированный заряд поверхности равен сумме зарядов противоионов в подвижном слое. Сопоставление этого со строением мицеллы показывает, что неподвижный слой соответствует адсорбционному, а подвижный – диффузионному.

Заряд поверхности придает ей термодинамический потенциал φ . Так как в неподвижном слое содержатся противоионы, то в нём происходит скачок потенциала φ_n . На внешней границе диффузного слоя потенциал равен 0 и поэтому падение потенциала ζ в нем равно:

$$\zeta = \varphi - \varphi_n.$$

Падение потенциала в диффузном слое называется электрокинетическим или ζ -потенциалом (дзета-потенциалом).

Величина электрокинетического потенциала зависит от ряда условий. В разбавленных растворах диффузный слой достаточно широк, и ζ -потенциал велик. В концентрированных растворах диффузный слой сжимается, часть противоионов из него переходят в адсорбционный слой, и ζ -потенциал снижается. Кроме концентрации раствора на величину электрокинетического потенциала влияют температура, присутствие и концентрация других электролитов, рН-среды и т.д. Электрокинетический потенциал является важнейшим фактором, определяющим устойчивость коллоидно-дисперсных систем.

Устойчивость и коагуляция коллоидных систем

Коллоидные растворы по сравнению с молекулярными менее устойчивы. Под влиянием различных факторов (наличие примесей, изменение температуры, механические воздействия и др.) и даже без их воздействия может наступить нарушение устойчивости и выпадение дисперсной фазы в осадок.

Н. П. Песков в 1922 г. ввел понятие о кинетической и агрегативной устойчивости коллоидных систем.

Кинетическая устойчивость – способность дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения. На кинетическую устойчивость оказывает влияние ряд факторов, из которых самым важным является степень дисперсности. Системы, в которых скорость осаждения частиц под действием силы тяжести ничтожно мала, называются **кинетически устойчивыми**.

Агрегативная устойчивость – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и удерживать определенную степень дисперсности. Агрегативная устойчивость определяется наличием у коллоидных частиц одноимённых зарядов и наличием вокруг ядра мицеллы гидратных оболочек.

Б. П. Дерягин в 1945 г. разработал теорию устойчивости и коагуляции коллоидных систем. В основе теории лежат следующие представления:

1) гидратные оболочки вокруг коллоидных мицелл, обусловленные гидратацией ионов в диффузном слое, обладают упругими свойствами;

2) упругие силы гидратных оболочек называются расклинивающим давлением.

Таким образом, причинами агрегативной устойчивости являются, во-первых, электростатические силы отталкивания между одноименными ионами противоионов диффузных слоев различных мицелл, а во-вторых, их упругие силы. **Разрушение диффузного слоя и снятие ζ -потенциала вызывает коагуляцию частиц, их укрупнение и выпадение в осадок.**

Коагуляция – процесс укрупнения коллоидных частиц, происходящий под влиянием внешних воздействий. Процесс коагуляции связан с понижением степени дисперсности. Различают две стадии коагуляции – **скрытую**, когда визуально нельзя заметить изменений в системе и **явную**, когда эти изменения наблюдаются.

Факторами, способствующими коагуляции, являются:

- повышение температуры,
- механические воздействия,
- добавление электролитов (в т.ч. изменение рН раствора),
- длительный диализ (обессоливание раствора),
- спонтанная коагуляция – самопроизвольный процесс так называемого старения коллоидов, протекающий при их хранении.

Основным приемом коагуляции является действие на коллоидную систему растворов электролитов.

Для начала процесса коагуляции необходимо, чтобы в коллоидном растворе содержалась некоторая минимальная концентрация электролита. Наименьшая концентрация электролита, вызывающая коагуляцию, называется **порогом коагуляции**. Порог коагуляции выражается в ммоль/л. Порог коагуляции определяют по помутнению раствора, изменению окраски и другим признакам. Коагулирующее действие оказывает ион, имеющий заряд, противоположный заряду гранулы и одноименный с ионами диффузного слоя. Механизм действия ионов коагулянтов заключается в том, что под их отталкивающим действием ионы диффузного слоя переходят в адсорбционный,

ζ -потенциал становится равным нулю, расклинивающее давление максимально снижается, заряд гранулы также становится равным нулю, и частицы слипаются.

Согласно **правилу Шульце-Гарди: ионы-коагулянты высшей зарядности вызывают явную коагуляцию при значительно меньших концентрациях, чем ионы низшей зарядности.** Например, пороги коагуляции золя As_2S_3 ионами Al^{3+} , Ba^{2+} и K^+ относятся как 1 : 7,4 : 540, а пороги коагуляции золя $Fe(OH)_3$ сульфат- и хлорид-ионами как 1 : 44. Очень активными коагулянтами являются органические электролиты.

При смешивании двух гидрозолей, имеющих противоположные заряды гранул, происходит их взаимная коагуляция. Этот процесс протекает очень интенсивно. Взаимная коагуляция используется при водоподготовке питьевой воды для ее очистки от органических примесей. Взаимная коагуляция имеет место при смешивании речной и морской воды, в результате чего образуются осадки, формируются дельты рек.

Коагуляция коллоидных растворов протекает не мгновенно, с различными скоростями на различных ее стадиях. Началом коагуляции считается соприкосновение двух коллоидных частиц и слипание их в один агрегат. Эти агрегаты далее слипаются между собой, образуя более крупные частицы. Это продолжается до начала седиментации. В начале процесса объединение частиц идет медленно, но по мере увеличения концентрации электролита-коагулянта скорость возрастает. Различают период скрытой коагуляции – начальный участок кривой на рис.54 до точки S, медленную и быструю коагуляции (рис. 54). Точке S соответствует критический электрокинетический потенциал $\zeta_{кр}$. Далее имеет место явная коагуляция. На первой ее, медленной, стадии не все столкновения приводят к слипанию частиц, так как диффузные слои мицелл еще не разрушены. Быстрая коагуляция наступает при полном разрушении диффузного слоя ($\zeta = 0$). При быстрой коагуляции каждое столкновение частиц ведет к их слипанию, и скорость процесса становится максимальной.

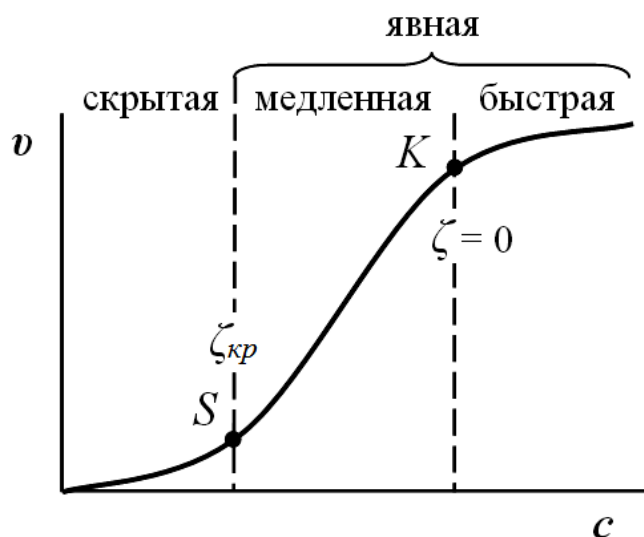


Рисунок 54. Зависимость скорости коагуляции (v) от концентрации электролита-коагулянта (c)

Таким образом, основной причиной коагуляции является обнуление дзетта-потенциала и разрушение диффузного слоя противоионов мицелл.

Коллоидно-дисперсные системы крайне чувствительны к действию электролитов. Однако устойчивость мицеллярных растворов можно повысить добавлением поверхностно-активных веществ или высокомолекулярных соединений. Такое явление получило название **коллоидной защиты**. Защитным действием в отношении гидрозолей обладают белки, углеводы, пектин и др., а для неводных растворов – натуральный каучук. Гибкие макромолекулы высокомолекулярных или поверхностно-активных веществ образуют адсорбционный слой на поверхности коллоидных частиц, создающий дополнительную сольватную оболочку, предохраняющую мицеллы от слипания. В присутствии защитных веществ частицы гидрозолей приобретают дополнительную агрегативную устойчивость, которая позволяет их концентрировать вплоть до полного удаления дисперсной среды, а затем снова растворять до коллоидного состояния.

Основные условия защитного действия:

1. Достаточно высокая растворимость защитного вещества в дисперсионной среде коллоидного раствора.
2. Способность к адсорбции молекул защитного вещества на коллоидных частицах.

3. Оптимальная концентрация защитного вещества для образования адсорбционного слоя из макромолекул, покрывающего всю поверхность мицелл.

Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают **защитным числом**, равным числу миллиграммов сухого защитного вещества, защищающего 10 мл золя от коагуляции при приливании к золю 1 мл 10%-ного раствора NaCl.

7.3 Мембраны и мембранные системы

Мембраны, как геометрические тела, представляют собой параллелограммы, одна из координат которых – толщина – имеет наноразмер. К примеру, биологические мембраны имеют толщину 5-7 нм. Поэтому изучение свойств мембран входит в содержание коллоидной химии.

Понятие «**мембрана**» (“membrane” - кожа) ввел в 1748 г. Жан-Антуан Нолле при изучении проницаемости свиного пузыря. В 1861 г. Томас Грэм, впервые исследовавший процесс диализа через биологические мембраны, назвал частицы, задерживаемые мембраной, *коллоидами*, а частицы, проходящие через нее – *кристаллоидами*. В результате работ Грэма и других исследователей было открыто основное свойство мембран – **селективность**, т.е. способность пропускать одни частицы и задерживать другие. По современным представлениям **мембрана – это селективно проницаемый барьер между двумя фазами**.

В XX веке широко развивалось и развивается в настоящее время направление по синтезу и практическому использованию синтетических мембран – полимерных, металлических, керамических, стеклянных и т.д. Синтетические мембраны применяются в технологических процессах кондиционирования воды, разделения компонентов жидких дисперсных систем, таких, например, как молоко и молочной сыворотка, пиво, в получении чистых биопрепаратов и других производствах. Толщина синтетических мембран больше, чем биологических (микрометры), однако, они, как и биологические обладают главным свойством мембран – селективностью.

Разделение смесей веществ с помощью мембран происходит под действием движущих сил процесса, действующих на какой-либо компонент смеси. Движущими силами являются

разности интенсивности параметров в фазах, разделенных мембраной. Ими могут быть разность концентраций ΔC , разность электрических потенциалов ΔE и разность давления ΔP . Мембраны функционируют в широких пределах величин движущих сил – от медленно протекающих процессов, близких к равновесным, и до высокоинтенсивных.

Мембранные равновесия

Для описания работы мембран используют различные модельные представления. Простейшей, наиболее ранней моделью является представление о мембранах как о плоскостях с отверстиями, размер которых определяет разделение смеси по величине содержащихся в ней частиц. Это самая простая модель, но она может быть использована для объяснения некоторых мембранных явлений. В 1926 г. Фредерик Джордж Доннан объяснил способность мембран к исключению электролитов на основе этой модели.

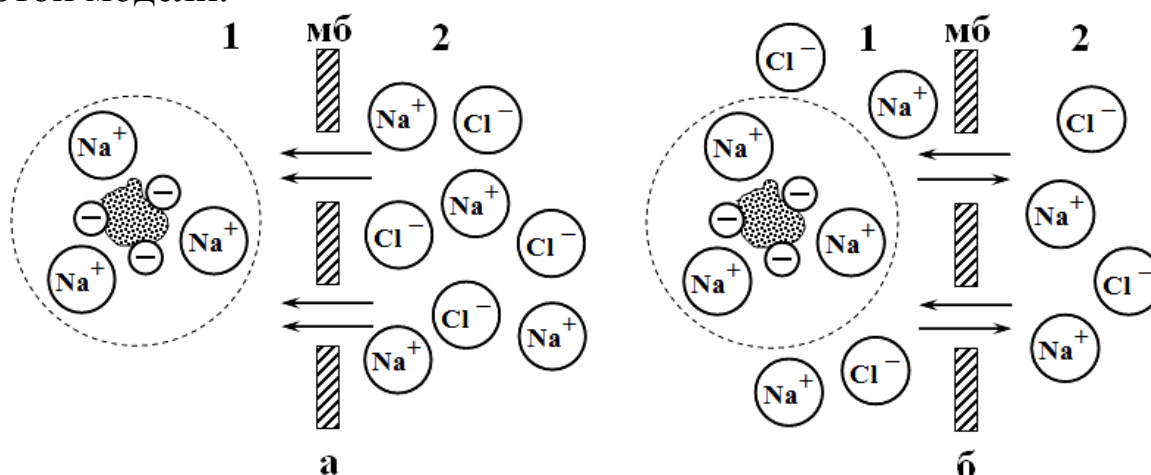


Рисунок 55. Схема установления доннановского равновесия.

Пусть пространства 1 и 2 разделены полупроницаемой мембраной (мб) (рис. 55). В пространстве 1 имеются коллоидные частицы с диффузным слоем, содержащим противоион натрия. Пространство 2 содержит раствор хлорида натрия. Концентрация ионов натрия в пространстве 1 равна C_1 , а в пространстве 2 – C_2 . Концентрация ионов хлора в пространстве 2 составляет также C_2 вследствие электронейтральности. Мембрана способна пропускать ионы солей, но не пропускает коллоидные частицы. Перенос ионов натрия из пространства 1 в 2 невозможен из-за электростатического притяжения их к грану-

лам коллоидных частиц. Поэтому возможен перенос только ионов натрия и хлора из пространства 2 в 1. Эти условия показаны на левой части рисунка (а). Через некоторое время между обоими частями системы устанавливается равновесие (рис.55 б).

Обозначим количество хлорида натрия, переходящее из пространства 2 в 1, через x . Тогда в пространстве 2 концентрация ионов как натрия, так и хлора, станет $C_2 - x$. В пространстве 1 концентрация ионов натрия увеличится и составит $C_1 + x$, а хлора x . Константа равновесия для данного процесса:

$$K = \frac{(C_2 - x) \cdot (C_2 - x)}{(C_1 + x) \cdot x}$$

Так как химическая реакция при этом не происходит, то $K = 1$. Сделав преобразования, получим

$$\frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}$$

где x/C_2 – доля соли, перешедшая из пространства 2 в 1. Пусть $C_1 \ll C_2$, что соответствует концентрированному раствору в пространстве 2. Тогда

$$\frac{x}{C_2} \approx \frac{C_2}{2C_2} \approx 0,5$$

т.е. соль примерно в равной мере делится между пространствами 1 и 2 и не задерживается мембраной. Если же $C_1 \gg C_2$, то

$$\frac{x}{C_2} = \frac{0}{C_1} = 0$$

т.е. мембрана практически не пропускает соль. Это и есть **доннановское исключение электролита**, заключающееся в том, что **мембраны задерживают проникновение солей в клетки при их низкой концентрации во внешнем растворе.**

Эти закономерности используются на практике. Например, для засолки помидоров или огурцов необходимо использовать достаточно концентрированный раствор поваренной соли, так как при умеренной солености воды соль не будет проникать через клеточные мембраны этих овощей.

Простейшая модель работы мембран не объясняет проявления их основного свойства – селективности. Развитие науки о мембранах позволило выявить причины этого явления. По современным представлениям основой строения биологических

мембран является бислойный липидный слой, в котором гидрофобные части молекул взаимодействуют между собой за счет дисперсионных сил, а гидрофильные обращены в сторону водных фаз (внутри и наружу клетки) (рис.56).

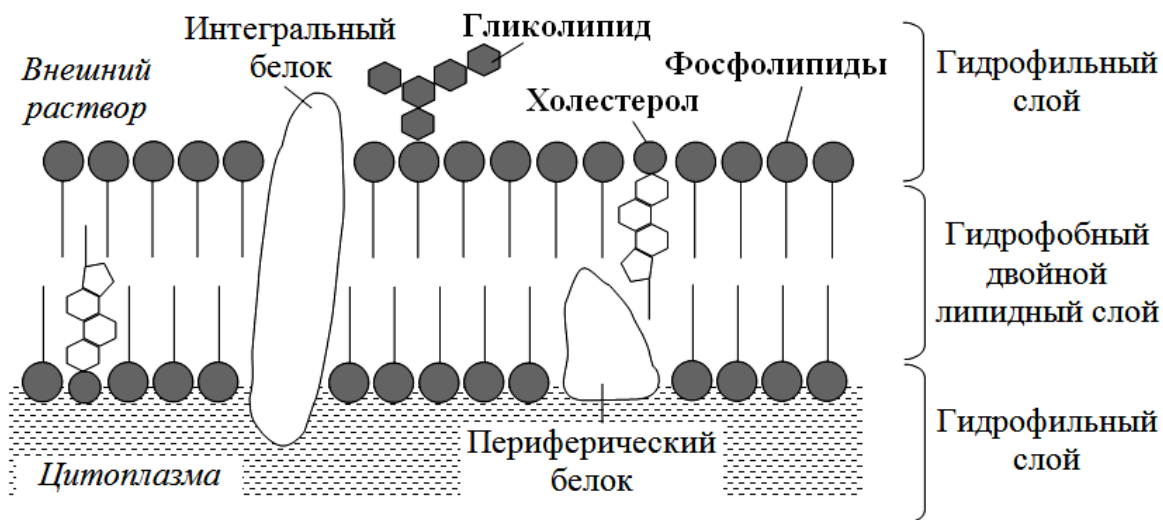


Рисунок 56. Строение биологической мембраны.

В липидный слой внедрены интегральные белки и гликолипиды, связанные с цепочками олиго- и полисахаридов, направленными во внешнюю среду. Внутренняя часть липидного слоя содержит периферические белки. Кроме того, в строении клеточных мембран участвует вода.

Различия в химическом составе и структуре мембран играют важнейшую роль в переносе через них веществ и в регулировании обмена веществ. Согласно известному химическому принципу «подобное в подобном» различные элементы структуры мембран способствуют переносу химических веществ различной природы. Например, полисахаридный слой и вода способствуют проникновению через мембрану полярных (водорастворимых) веществ, а липиды и частично белки – неполярных (жирорастворимых) соединений.

Мембранные методы разделения коллоидно-дисперсных систем

Коллоидные растворы, как правило, содержат примеси электролитов. С целью повышения их устойчивости необходимо удаление избытка солей. Мембранным методом, используемым с этой целью, является диализ. Диализ – самый старый и самый

медленный из мембранных методов разделения, основанный на переносе низкомолекулярных веществ через мембрану из раствора с их большей концентрацией в раствор с меньшей концентрацией. Движущей силой при диализе является разность концентраций соли в коллоидном и внешнем растворах. Принципиальная схема диализа показана на рис. 57.

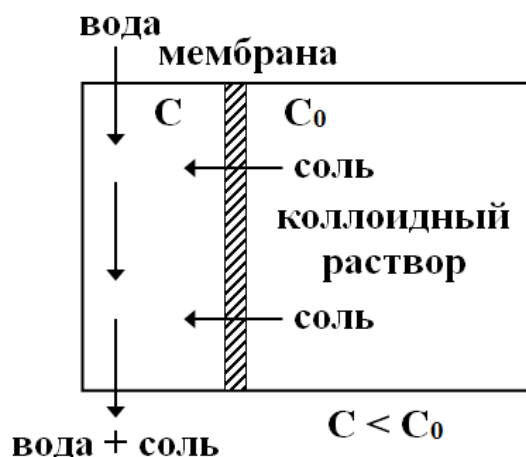


Рисунок 57. Схема диализа.

В правую часть двухкамерной ячейки помещается коллоидный раствор, а в левую протоком подается дистиллированная вода. Обе части ячейки разделены мембраной. Скорость диализа J описывается законом Фика для стационарного процесса

$$J = D \frac{C_0 - C}{l}$$

где C_0 и C – соответственно концентрации соли в коллоидном и проточном растворах, l – толщина мембраны, D – коэффициент диффузии. Проток раствора в левой части ячейки необходим, так как в его отсутствие концентрации соли по обе стороны мембраны быстро выравниваются $C_0 = C$ и тогда $J = 0$, т.е. процесс прекращается. Так как скорость диализа обычно пропорциональна толщине мембраны, то в процессе обычно используют тонкие мембраны.

Диализ используется для удаления примесей из различных смесей – травильных растворов, стоков гальванических и др. В медицине приемом очистки крови от вредных веществ при почечной болезни является гемодиализ.

Увеличить скорость мембранного процесса можно применением более интенсивных движущих сил. Это реализуется в методах электродиализа, ультрафильтрации и обратного осмоса.

Электродиализ – это метод изменения концентрации электролита, находящегося в объеме между мембранами, в результате протекания электрического тока.

Движущей силой при электродиализе является разность электрических потенциалов по обе стороны мембраны. Принципиальная схема электродиализа показана на рис. 58.

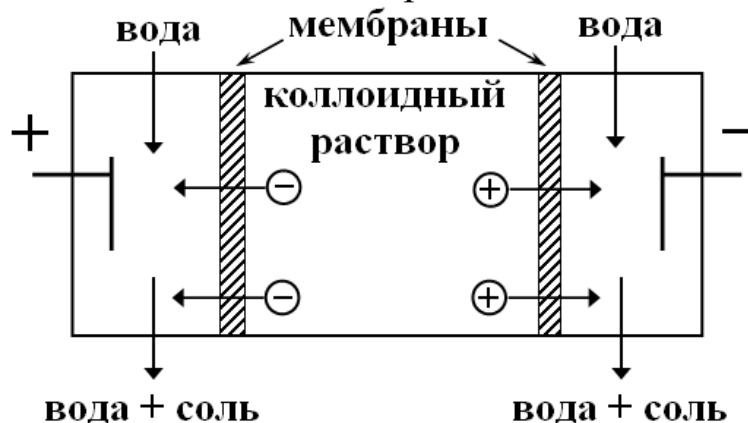


Рисунок 58. Схема электродиализа.

Коллоидный раствор, содержащий соли, помещается между двумя мембранами. Под действием разности потенциалов анионы через левую мембрану переносятся в сторону анода, а катионы через правую – в сторону катода. Коллоидно-дисперсные частицы вследствие больших размеров не могут проходить через поры мембран и задерживаются ими. В результате коллоидный раствор обессоливается.

В настоящее время в аппаратах для электродиализа (электродиализаторах) используются мембраны, изготовленные из синтетических катионо- и анионообменных смол, например, из катионита КУ-2 и анионита АВ-17. Катионообменные мембраны пропускают только катионы, а анионообменные – только анионы, поэтому числа переноса в таких мембранах близки к 1 и такой электродиализ более эффективен, чем процесс с использованием инертных мембран. Кроме того, используется принцип многокамерности аппаратов, позволяющий резко увеличить их производительность (рис. 59).

Четные секции аппарата (2, 4, 6) заполняются очищаемыми коллоидными растворами, а нечетные (3, 5) – дистиллированной водой. В процессе электродиализа катионы переносятся через катионообменные мембраны (К), а анионы – через анионооб-

менные (А). При этом катионообменные задерживают анионы, а анионообменные – катионы (рис. 59).

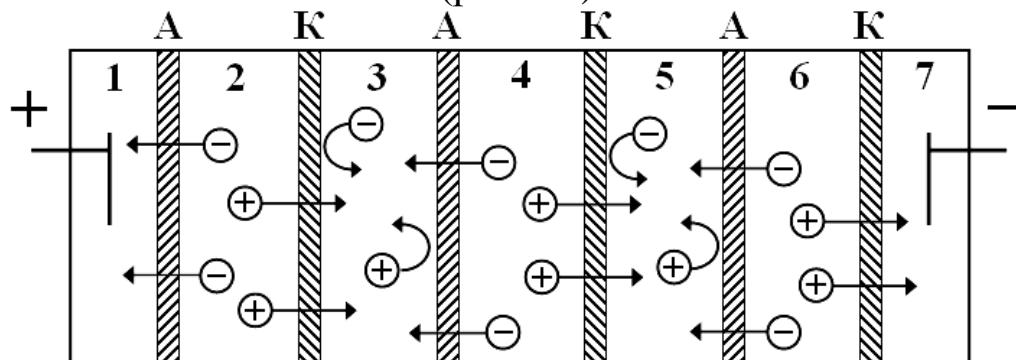


Рисунок 59. Схема многокамерного электродиализатора.

В результате в коллоидных растворах содержание соли снижается, а в секциях 3 и 5 образуется концентрат, содержащий электролит.

Электродиализ с ионообменными мембранами широко применяется при обессоливании воды с повышенной минерализацией, получении глубоко обессоленной воды при очистке пищевых коллоидно-дисперсных систем, при получении препаратов гумусовых кислот из почвенных вытяжек, очистке технологических растворов высокомолекулярных соединений и лекарственных препаратов.

Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения коллоидных частиц или молекул высокомолекулярных соединений и молекул или ионов низкомолекулярных веществ.

Движущей силой при ультрафильтрации является разность давлений по обе стороны мембраны. При ультрафильтрации происходит отделение частиц диаметром $2 \cdot 10^{-7}$ м и молекулярной массы более 500 Да от более мелких. Если мембрана способна пропускать частицы наноразмеров и задерживать более крупные, то такой процесс называется микрофильтрацией. Принципиальная схема процесса ультрафильтрации показана на рис. 60.

Мембрана, разделяющая секции аппарата, содержит поры, способные пропускать воду и соли, но задерживает коллоидные частицы. На коллоидный раствор действует давление P_2 , превышающее давление P_1 в соседней секции (как правило, атмосферное). Под действием разницы давлений $\Delta P = P_2 - P_1$ вода с

растворенными в ней солями переносится через мембрану в левую секцию, откуда потоком воды солевой раствор удаляется.

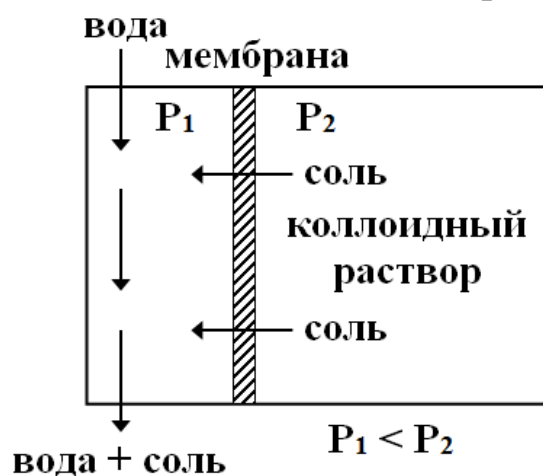


Рисунок 60. Схема ультрафильтрации.

Так как часть воды из коллоидного раствора переносится через мембрану, то одновременно с удалением соли происходит концентрирование дисперсной системы.

В процессах ультра- и микрофильтрации используются мембраны из полимеров, стекла, фольги, керамики.

Другим видом мембранного процесса, идущего под действием разницы давлений по обе стороны мембраны, является **обратный осмос**. Принципиальная схема этого процесса та же, что и для ультрафильтрации, однако главным отличием ее является условие $P_2 > \pi$, где π – осмотическое давление очищаемого раствора. В этом случае вода переносится через мембрану в раствор с более низкой концентрацией. Отсюда и термин «обратный осмос». В процессе обратного осмоса используются полимерные мембраны с очень мелкими порами, способные задерживать растворенные в воде соли.

Ультрафильтрация и обратный осмос применяются в процессах очистки промышленных сточных вод, концентрировании растворов в пищевых технологиях, при очистке животноводческих стоков. Примером эффективности этих методов является получение сухого молока, где на первой технологической стадии проходит максимальное концентрирование молока обратным осмосом.

Обратный осмос используется для получения питьевой воды в регионах с низкой влагообеспеченностью. Так в Израиле

обратным осмосом обрабатывают морскую воду и полученная обессоленная вода используется в дренажных системах для получения высоких урожаев овощей и фруктов.

Эффективными приемами разделения полидисперсных систем, таких, например, как мутные и солоноватые воды, является комбинация методов, где на первой стадии проходит ультрафильтрационное отделение грубо- и коллоидно-дисперсных частиц, а на второй – получение чистой воды обратным осмосом.

7.4 Растворы высокомолекулярных соединений (растворы ВМС)

При растворении высокомолекулярные вещества образуют молекулярно-дисперсные системы, в которых размер растворенных молекул сопоставим с размером коллоидных частиц. С точки зрения дисперсности эти растворы можно считать истинными, однако, многие их свойства схожи со свойствами коллоидных растворов. Частицы ВМС часто существуют в растворе в виде клубка одной молекулы или ассоциатов нескольких с явно выраженной межфазной поверхностью. Эти частицы можно рассматривать как отдельную фазу, что делает раствор ВМС гетерогенной системой. Близость некоторых свойств коллоидно-дисперсных систем и растворов ВМС позволяет рассматривать поведение последних в рамках коллоидной химии.

Общие сведения о высокомолекулярных веществах

К высокомолекулярным относят вещества с молекулярной массой не менее 10 000-15 000 Да. Природные ВМС могут иметь молекулярную массу порядка нескольких миллионов. Размер и молекулярную массу синтетических полимеров* можно контролировать в процессе их получения при протекании реакций полимеризации или поликонденсации. Однако получить высокомолекулярное вещество с точно заданной молекулярной массой невозможно, поэтому для ВМС используется понятие **средней**

* Полимерами принято называть синтетические ВМС обычно линейного строения, получаемые путем полимеризации или поликонденсации мономеров.

молекулярной массы, вычисленной с учетом фракционного состава молекул.

Вследствие большого размера молекулы ВМС нелетучи и не способны перегоняться. Поэтому они могут существовать только в твердом или жидком состояниях, а также полностью или частично растворяться в различных растворителях.

Высокомолекулярные вещества состоят из смеси молекул разного размера, построенных из одних и тех же мономерных молекул, расположенных в полимерной цепи по определенному принципу. ВМС, построенные из одинаковых мономерных звеньев называют **гомополимерами** (рис. 61 а), а если цепь состоит из разных мономеров – **сополимерами** (рис. 61 б). Если последовательность звеньев мономера монотонна, т.е. повторяется, то такие полимеры называют **регулярными**, а если последовательность отсутствует – **нерегулярными**. По характеру структуры полимерной цепи молекулы высокомолекулярных веществ могут быть **линейными** (рис. 61 а, б), не имеющими разветвлений, **разветвленными** (рис. 61 в), обладающими боковыми ответвлениями, и **сетчатыми** (*сшитыми* или *пространственными*) (рис. 61 г), образующими трехмерную сетку.

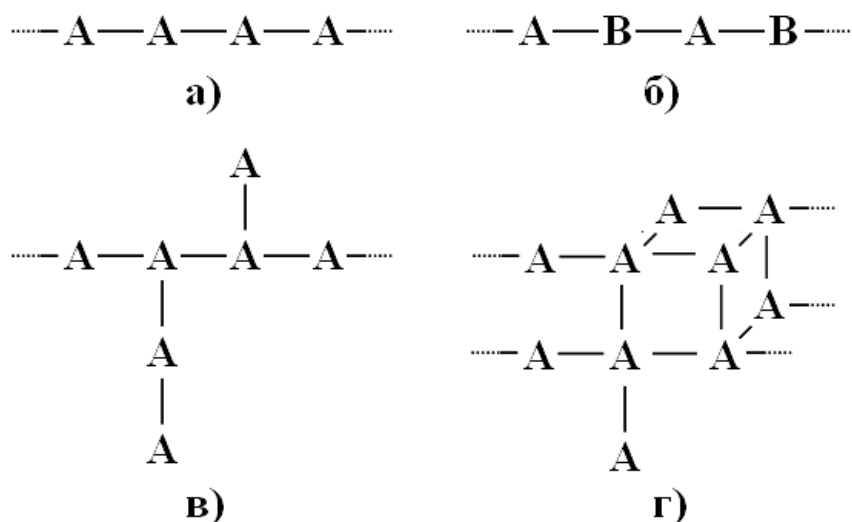


Рисунок 61. Структура полимерной цепи ВМС.

А, В - мономерные звенья.

Структура полимерных цепей оказывает большое влияние на их свойства. Так линейные макромолекулы, плотно располагаясь рядом друг с другом, образуют большое количество межмолекулярных связей и могут формировать кристаллические

структуры. Высокая интенсивность межмолекулярных взаимодействий обуславливает плохую растворимость полимеров в воде. Такие ВМС входят в состав веществ с волокнистой структурой, могут образовывать плотные пленки, обладающие, как правило, высокой эластичностью. К ним относятся полиэтилен, полипропилен, коллаген, целлюлоза и ее производные.

ВМС с разветвленными полимерными цепями не способны формировать кристаллические структуры, а наличие в структуре полимерной цепи гидрофильных фрагментов делает такие вещества способными к набуханию и растворению в водной среде, например, крахмал (гликоген), амилопектин, желатин, натуральный каучук и др.

Пространственные высокомолекулярные вещества обладают полимерными цепями, сшитыми между собой группами атомов с ковалентными связями, и не способны к растворению в любых растворителях, могут только ограничено набухать. К ним относятся резина (вулканизированный каучук), фенолформальдегидные смолы, ионообменные смолы, клетчатка, цеолиты и др.

Высокомолекулярные вещества могут быть как органической, так и неорганической природы. По происхождению ВМС делят на: природные, синтетические и искусственные.

К **природным** или натуральным высокомолекулярным веществам относится большая группа соединений, встречающихся в окружающей среде и играющих большое значение в биологии и технике. Например, органические ВМС такие, как белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды, натуральный каучук, или неорганические – графит, слюда, алюмосиликаты и т.д.

Синтетические полимеры получают синтезом из мономеров. Например, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, пермутит и др. Многие синтетические полимеры в природе не встречаются, поскольку для их получения необходимы большие концентрации чистых мономеров, особые значения температуры, давления, а также присутствие катализаторов.

Искусственные полимеры получают из натуральных ВМС путем их химической модификации. Широко известны такие продукты химической модификации целлюлозы как нитроцеллюлоза, нашедшая применение и как взрывчатое вещество (бездымный порох), и в качестве пленкообразующего материала при

производстве лаков, красок, пластмасс (целлулоид); или ацетат-целлюлоза, которую применяют при производстве волокон, используемых для изготовления вискозного волокна.

Набухание и растворение ВМС

Процесс перехода молекул высокомолекулярных веществ в фазу растворителя, также как в случае низкомолекулярных соединений, зависит от степени взаимодействия между молекулами вещества и растворителя. Очевидно, что чем сильнее это взаимодействие, тем выше вероятность образования раствора ВМС, т.е. действует принцип «подобное растворяется в подобном». Так полимерные молекулы желатина, обладающие полярным группами –СО–NH– хорошо растворяются в воде и не растворяются в бензине или хлороформе. Наоборот, натуральный каучук, обладая неполярными макромолекулами, хорошо растворяется в углеводородных растворителях и не растворяется в воде или спирте.

Растворы ВМС обладают всеми признаками молекулярно-дисперсных систем, однако в силу большого размера молекул, обладают рядом особенностей, сближающих их с коллоидно-дисперсными системами, например:

- растворы ВМС являются гомогенными системами, содержащими частицы (макромолекулы) размером сравнимые с коллоидными (мицеллами),
- высокая вязкость растворов ВМС и медленная диффузия веществ, вызванные огромными размерами и разной формой макромолекул,
- неспособность проникать через молекулярные фильтры – мембраны и, как следствие, более высокое осмотическое давление растворов ВМС по сравнению с растворами низкомолекулярных веществ,
- схожие с коллоидно-дисперсными системами оптические свойства,
- обязательное набухание ВМС перед растворением.

Набухание – это самопроизвольный процесс проникновения молекул низкомолекулярного растворителя в фазу полимера и заполнения им межмакромолекулярного и порового простран-

ства, сопровождающийся увеличением объема ВМС. Механизм набухания и растворения ВМС представлен на рис.62.

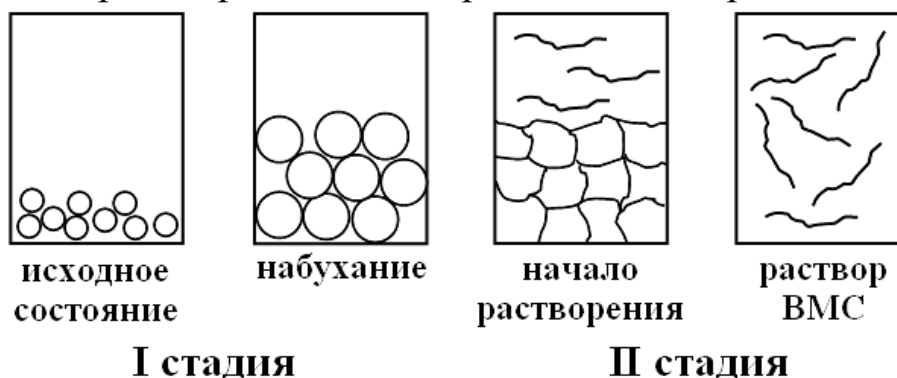


Рисунок 62. Стадии растворения ВМС.

На первой стадии набухания отдельные кусочки твердой фазы полимера поглощают молекулы растворителя, увеличиваясь в объеме (рис.62). Диффузия растворителя в фазу полимера происходит медленно из-за малой подвижности макромолекул. При этом происходит разрушение большого числа межмолекулярных связей в структуре полимера, требующее затрат энергии, которое компенсируется выделением тепла при взаимодействии молекул полимера с растворителем (сольватации). Поэтому первая стадия набухания экзотермическая.

Затем, на второй стадии все набухшие кусочки сливаются в единый, очень вязкий гомогенный слой полимера с растворенным в нем растворителем, граничащий с дисперсной средой. Молекулы ВМС с этой границы могут переходить в гомогенную фазу раствора. Стадия полного растворения – это превращение гетерогенной системы в гомогенную при полном переходе всех молекул полимера в раствор (рис. 62).

Различают два вида набухания – **неограниченное**, представляющее собой полное растворение и образование гомогенных растворов ВМС, и **ограниченное**, когда набухание останавливается на первой стадии, без полного растворения полимера. Для ограниченно набухающих ВМС **определяют степень набухания α** , которую оценивают как массовое или объемное изменение, происходящее с полимером от начала набухания до достижения равновесного состояния.

$$\alpha_V = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V_0 – объем исходного полимера, V – объем набухшего полимера.

Степень набухания зависит от структуры цепи (линейная, разветвленная или сетчатая), природы групп, способных к сольватации, и природы растворителя. На степень и скорость набухания полимера влияют также температура, давление, рН среды, присутствие электролитов, степень измельченности полимера.

Свойства растворов ВМС

Электрические свойства. ВМС также как и низкомолекулярные вещества можно поделить на **электролиты** и **неэлектролиты**. Высокомолекулярные вещества, содержащие группы атомов, способные в водной среде диссоциировать, называют **полиэлектролитами**. Электрический заряд макромолекул, возникающий при диссоциации, определяется степенью диссоциации их ионогенных групп. Различают:

- полиэлектролиты, содержащие кислотные группы, например $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$,
- полиэлектролиты, содержащие основные группы, например $-\text{NH}_3^+$, $=\text{NH}_2^+$,
- полиэлектролиты, содержащие одновременно кислотные и основные группы – *полиамфолиты*.

Примером полиамфолитов являются белки, поскольку в состав их молекул, помимо пептидной связи, входят боковые и концевые радикалы с карбоксильными группами и первичными аминогруппами. Ионизация карбоксильных групп происходит преимущественно в щелочной среде, а аминогрупп – в кислой среде. **рН раствора, при котором суммарный заряд белковой молекулы равен нулю, называют изоэлектрической точкой (ИЭТ или pI)**, а состояние белковой молекулы – *изоэлектрическим*. При прохождении электрического тока через раствор полиэлектролита заряженные полиионы перемещаются в сторону противоположно заряженного электрода. В кислой среде при $\text{pH} < \text{ИЭТ}$ белка его полиионы будут заряжены отрицательно (рис. 63а) и перемещаются к аноду. В щелочной среде при $\text{pH} > \text{ИЭТ}$ белка его полиионы имеют положительный заряд (рис. 63в) и двигаются к катоду. При $\text{pH} = \text{ИЭТ}$ электрофоретическая активность молекул белка равна нулю (рис. 63б). Явле-

ние электрофореза используют для разделения смесей макромолекул, очистки белков от электролитов, определения изоэлектрической точки полиамфолитов.

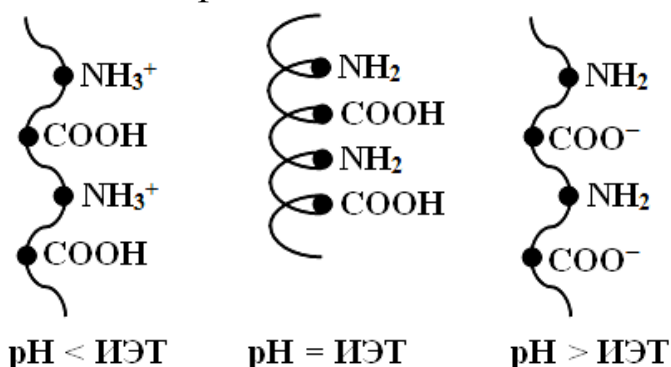


Рисунок 63. Схематическое изображение молекулы белка при разном рН.

В водных растворах белки и аминокислоты в зависимости от рН находятся в разных формах, что влияет на их свойства. Так в изоэлектрическом состоянии снижается растворимость и уменьшается вязкость белковых растворов. Это связано с изменениями формы молекул. При рН близком к ИЭТ разноименно заряженные группы макромолекулы притягиваются друг к другу и молекула сворачивается в спираль, размер частицы уменьшается и вязкость раствора снижается. Если рН раствора выше или ниже ИЭТ, то в растворе присутствуют заряженные полиионы, ионогенные группы которых отталкиваются друг от друга, и полимерная цепь распрямляется (рис. 63). Раствор, содержащий линейные молекулы ВМС обладает высокой вязкостью.

Вязкость. Вязкость растворов ВМС сложным образом зависит от строения, размера и формы молекул, температуры и концентрации раствора. Для растворов макромолекул наблюдаются аномально высокие значения вязкости, не подчиняющиеся закону Эйнштейна, и лишь при очень малых концентрациях (менее 0,05%) описываемые законами Пуазейля и Ньютона.

Основной причиной отклонения вязкости растворов ВМС от закономерностей поведения низкомолекулярных веществ является большой линейный размер и гибкость макромолекул, а также их способность образовывать ассоциаты. Для разбавленных растворов, в отсутствие межмолекулярного взаимодействия, для макромолекул палочковидной формы Штаудингер предложил уравнение, описывающее зависимость удельной вяз-

кости раствора $\eta_{уд}$ от концентрации и молекулярной массы полимера

$$\eta_{уд} = KMS,$$

где $\eta_{уд}$ – **удельная вязкость**, представляющая собой возрастание вязкости, вызванное растворенным веществом и отнесенное к вязкости растворителя, K – коэффициент Штаудингера, зависящий от типа растворителя и строения полимера, M – молекулярная масса ВМС, C – концентрация раствора полимера.

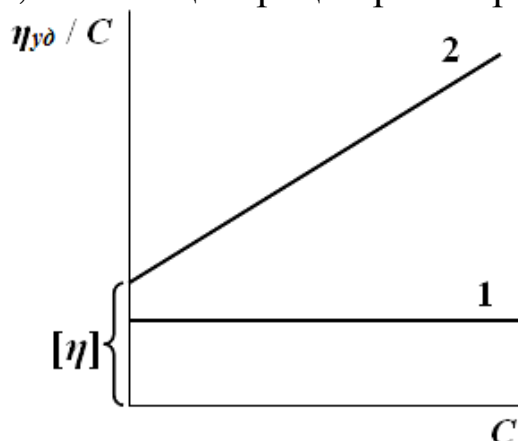


Рисунок 64. Зависимость приведенной вязкости раствора от концентрации. 1 – раствор, подчиняющийся уравнению Штаудингера, 2 – раствор полимера.

При исследовании реальных систем часто используют величину **приведенной вязкости**, которая представляет собой отношение $\eta_{уд} / C$. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов ВМС представлены на рис. 64. Экстраполяцией зависимости приведенной вязкости раствора полимера на ось ординат получают значение **характеристической вязкости** $[\eta]$ высокомолекулярного вещества, которое используют для определения молекулярной массы ВМС вискозиметрическим методом.

$$[\eta] = kM^a$$

где k – коэффициент постоянный для растворов ВМС одного гомологического ряда в одном растворителе, a – эмпирическая константа, характеризующая форму молекулы. Если $a = 1$, то уравнение превращается в уравнение Штаудингера для линейной формы молекул, если $a = 0$ – в уравнение Эйнштейна для сферических частиц.

Повышение температуры увеличивает интенсивность молекулярно-кинетической энергии движения макромолекул, что препятствует образованию ассоциатов и снижает вязкость растворов ВМС.

Осмотическое давление. Осмотическое давление растворов ВМС значительно выше, чем того требует закон Вант-Гоффа. Это связано с тем, что макромолекулы ВМС в силу большого размера и гибкости полимерной цепи ведут себя как несколько более коротких молекул. Кроме того, осмотическое давление растворов ВМС растет с увеличением концентрации быстрее, чем для низкомолекулярных веществ. Согласно Галлеру, это объясняется тем, что при повышении концентрации растет количество подвижных сегментов, на которые условно можно поделить гибкую полимерную цепь. На основании представлений Галлера предложена зависимость осмотического давления растворов ВМС от концентрации:

$$\pi = c_m RT + Bc^2,$$

где c_m – молярная концентрация раствора, c – массовая концентрация раствора, B – коэффициент, характеризующий отклонение от закона Вант-Гоффа.

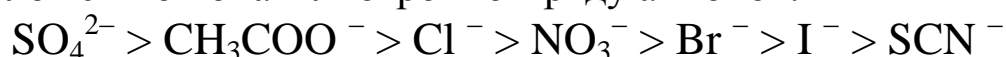
Оптические свойства. Поскольку размеры макромолекул сравнимы с размером коллоидных частиц, для растворов ВМС наблюдается светорассеяние, хотя и в меньшей степени, чем для типичных коллоидных систем. Рассеяние света обусловлено неоднородностью концентрированных растворов ВМС, связанной с ассоциацией макромолекул и флуктуациями показателя преломления.

Устойчивость растворов ВМС

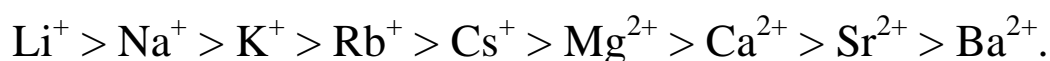
Для растворов ВМС в равновесном состоянии характерна агрегативная устойчивость, также как и для истинных растворов. Количество перешедших в раствор макромолекул зависит, прежде всего, от растворимости ВМС в данном растворителе. Чем выше заряд полииона и степень его сольватации в полярном растворителе, тем выше растворимость полиэлектролита. Добавление к раствору ВМС электролитов приводит к сниже-

нию растворимости макромолекул и выделению их из раствора. Такое явление называют **высаливание**.

Механизм высаливания ВМС принципиально отличается от коагуляции коллоидных растворов тем, что требует гораздо большего количества электролита и не подчиняется правилу Шульце-Гарди. Кроме того, удаление электролита из раствора ВМС приводит к увеличению его растворимости. Основную роль при высаливании играет конкурентная сольватация ионов электролита и полиионов. Высаливающее действие соответствует положению иона в лиотропном ряду анионов:



или катионов:



Первые члены лиотропного ряда обладают более высокой степенью гидратации и повышенным высаливающим действием.

Явление высаливания используют при разделении белковых смесей на альбумины и глобулины. Добиться снижения растворимости белков можно сменой растворителя, например, добавлением спирта к водному раствору, а также снижением температуры.

В растворах ВМС при увеличении их концентрации, изменении рН, температуры, введении электролитов иногда наблюдается явление **коацервации**, которое заключается в образовании капель отдельной фазы сконцентрированных макромолекул. Последующее слияние этих капель может привести к разделению однородной жидкости на два слоя с четкой границей раздела между ними: раствор ВМС в растворителе и раствор растворителя в высокомолекулярном компоненте.

7.5 Гели и студни

Уменьшение агрегативной устойчивости коллоидных частиц при коагуляции, а также коацервация растворов ВМС приводят к слипанию частиц дисперсной фазы и формированию компактных агрегатов. Подобные агрегаты могут взаимодействовать между собой с образованием пространственной сетки связей, в полостях которой содержится дисперсионная среда. Этот процесс перехода коллоидной системы из свободнодис-

персного состояния в связанодисперсное называется **гелеобразованием**, а формирующиеся в результате системы – **гелями**. В случае растворов ВМС их концентрирование и усиление взаимодействия макромолекул приводит к формированию **студней**, а процесс их образования называют **студнеобразованием** или **застудеванием**. В образовавшихся структурных сетках гелей и студней, ячейки обычно заполнены растворителем (дисперсной средой). На рис. 55 представлена схема, отражающая взаимные превращения в системе твердый коллоид – золь – гель.

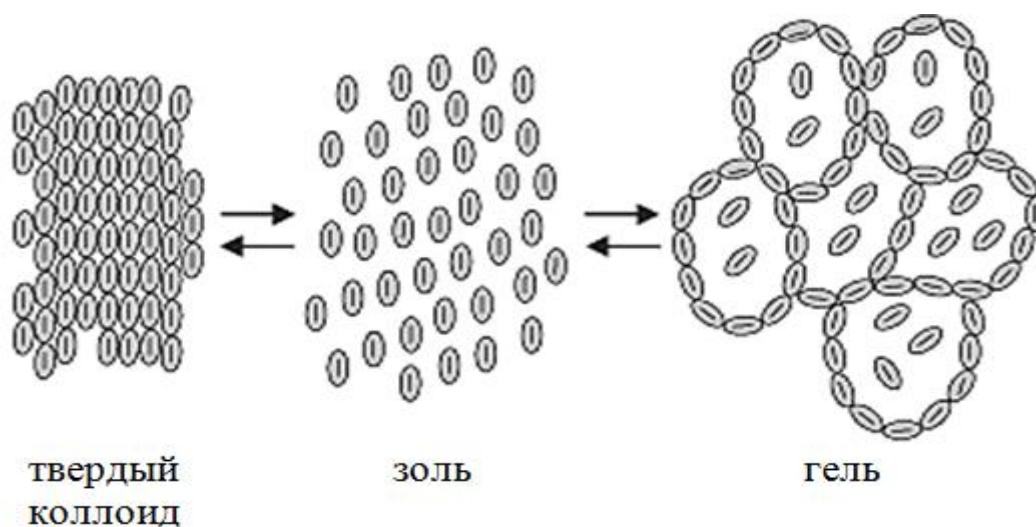


Рисунок 65. Схема взаимных превращений в системе твердый коллоид – золь – гель.

Согласно классификации микрогетерогенных систем, предложенной П. А. Ребиндером, различают коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные структуры.

Коагуляционные структуры формируются при возникновении дисперсионных или электростатических взаимодействий между частицами дисперсной фазы. В местах контакта между частицами может присутствовать прослойка дисперсионной среды. На процесс гелеобразования влияют концентрация, размер и форма частиц, а также температура и механическое воздействие. С увеличением числа частиц и уменьшением их размера гелеобразование усиливается. Наличие в макромолекуле ВМС углов, концевых структур или выступающих частей у коллоидной частицы облегчают образование геля, т.к. в этих местах сольватные оболочки ослаблены и межчастичное взаимодействие (слипание) происходит более интенсивно. Увеличе-

ние температуры, сопровождающееся усилением броуновского движения, приводит к ослаблению вандерваальсовых взаимодействий и постепенному разрушению геля. Механическое воздействие, например, перемешивание, препятствует образованию геля.

Для коагуляционных структур характерны пластичность, эластичность, а также явление **тиксотропии** – способности геля самопроизвольно восстанавливать свою структуру после механического воздействия. Явление тиксотропии часто встречается в природе, например, поведение гелевой структуры глинистых болотных отложений. Чем сильнее перемешивается болотная грязь, тем меньше ее вязкость и предмет, попавший в болото, легче тонет. Явление тиксотропии используют в технологии силикатных материалов, пластических масс, пищевых продуктов.

Системам с коагуляционными структурами присуще явление **синерезиса** – самопроизвольное уменьшение размеров геля с одновременным выделением дисперсионной среды. Причина заключается в увеличении числа контактов частиц и молекул геля с образованием более структурированной системы, что приводит к уменьшению содержания дисперсионной среды в полостях геля. Синерезис вызывают те же факторы, что и коагуляцию: увеличение концентрации электролитов, изменение температуры, механическое воздействие и т.д. Примером может быть выделение водной фазы из сливочного масла при взбивании или из сметаны при хранении.

Конденсационно-кристаллизационные структуры. К этому типу принадлежат структуры, у которых связи между частицами образованы за счет химических связей. Конденсационные структуры формируются в результате химического взаимодействия частиц золя между собой, а кристаллизационные – при сращивании кристалликов новой фазы. Образующиеся системы не проявляют способность к тиксотропии, не обладают пластичностью или эластичностью. Примером конденсационной структуры является гель кремневой кислоты, а кристаллизационной бетон, затвердевшие гипс или известь.

7.6 Почвенные коллоиды

Почву относят к сложным полидисперсным системам, для которых большое значение имеют вещества в коллоидном состоянии. Почвенные коллоиды представляют собой двухфазную систему: твердые коллоидные частицы размером от 1 до 100 нм (дисперсная фаза) и почвенный раствор (дисперсионная среда). Содержание высокодисперсных частиц в почвах достигает 30-40% от массы почв.

По составу почвенные коллоиды включают минеральные, органические и органо-минеральные компоненты. На долю минеральных коллоидных частиц, представленных в основном глинистыми и кварцевыми минералами, приходится до 80-90% от всей массы коллоидов почвы. Органическая часть представлена продуктами гумификации: гуминовыми и фульвокислотами, их солями.

Устойчивое состояние коллоидов почв обусловлено наличием у частиц двойного электрического слоя и гидратной оболочки. Выделяют два основных вида почвенных коллоидов:

- **базоиды** – электроположительные коллоиды, состоящие преимущественно из оксидов алюминия и железа, и сохраняющие устойчивость в слабощелочной среде;
- **ацидоиды** – электроотрицательные коллоиды, представленные глинистыми минералами, кремниевой кислотой и гумусовыми веществами, которые устойчивы в кислой среде.

По отношению к воде различают **гидрофобные** (например, бентонитовые глины) и **гидрофильные** (например, гумусовые кислоты) коллоиды. Последние находятся в почве в осажденном состоянии в виде гелей. Пептизация гумусовых гелей в слабощелочной среде приводит к формированию коллоидных растворов с высокой поглотительной способностью, в 4-5 раз выше, чем у глин.

Добавление к почве электролитов ведет к коагуляции почвенных коллоидов и образованию почвенных структурных агрегатов. Гелеобразные органические почвенные компоненты при обезвоживании склеиваются с крупными минеральными частицами, образуя агрегаты, от присутствия которых зависит структурность почв.

Почвенные коллоиды составляют основу почвенного поглощающего комплекса (ППК). К. К. Гедройц выделил пять основных видов поглотительной способности почв:

- **механическую** – фильтрующую способность задерживать твердые дисперсные частицы,
- **физическую** – способность удерживать компоненты, обусловленную межмолекулярными силами притяжения,
- **физико-химическую (обменную)** – способность почвы поглощать и обмениваться катионами с почвенным раствором,
- **химическую**, связанную с накоплением компонентов в результате протекания реакций осадкообразования или комплексообразования,
- **биологическую**, обусловленную поглощением почвенной биотой веществ из почвенного раствора.

Изменения в составе ППК сказываются на состоянии почвенных коллоидов. Например, насыщение ионами натрия приводит к гидратации и диспергированию системы, которое приводит к пептизации и образованию гидрозоля. Замещение же натрия на кальций при известковании способствует переходу золь в трехмерные гелевые структуры.

Понимание процессов, протекающих в почвенных коллоидных растворах, и умение ими управлять – важное условие целенаправленного регулирования качества и плодородия почвенного горизонта.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ТЕМЕ

1. Поверхностные явления. Роль поверхности в биологических процессах. Поверхностная энергия. Поверхностное натяжение.
2. Сорбционные явления. Виды сорбции. Адсорбция и влияние на нее различных факторов.
3. Уравнения Фрейндлиха и Ленгмюра. Теория мономолекулярной адсорбции.
4. Полимолекулярная адсорбция. Теория БЭТ.
5. Особенности сорбции электролитов. Ионный обмен. Иониты и их физико-химические характеристики.
6. Ионный обмен в природе. Применение ионного обмена в технике и сельском хозяйстве. Умягчение и обессоливание воды. Мелиорация почв.

7. Адсорбция на границе раздела газ-жидкость. Уравнение адсорбции Гиббса.
8. Поверхностно-активные вещества. Поверхностная активность.
9. Особенности адсорбции на поверхности раздела жидкость - твердое тело. Смачивание.
10. Какие системы называются дисперсными? Приведите классификацию дисперсных систем.
11. Охарактеризуйте молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем.
12. Каковы особенности оптических свойств коллоидных систем?
13. В чем заключаются основные положения мицеллярной теории коллоидных растворов? Объясните строение мицеллы на примере коллоидного раствора хлорида серебра, формирующегося в реакции хлорида натрия и нитрата серебра при избытке последнего.
14. Дайте определение понятия «электрокинетический потенциал». Какие факторы на него влияют?
15. Дайте определение понятиям «электрофорез» и «электроосмос». Опишите строение мицеллы гидроксида железа (III) в растворе с избытком NaCl. К какому электроду в этом растворе будет двигаться гранула гидроксида железа (III) при электрофорезе?
16. В чем заключается кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных растворов? Что такое седиментация и коагуляция? Охарактеризуйте кинетическую и агрегативную устойчивость молекулярно-дисперсных и грубодисперсных систем.
17. Дайте определение понятия «коагуляция» и охарактеризуйте ее виды (скрытая, медленная, быстрая). Назовите факторы, вызывающие коагуляцию коллоидных систем, и прокомментируйте их влияние на процесс. Что такое порог коагуляции?
18. Опишите, в чем заключается доннановское исключение электролита. Мембранные методы очистки коллоидных систем.
19. Общая характеристика ВМС. Образование растворов ВМС.
20. Свойства и устойчивость растворов ВМС.
21. Гели и студни.
22. Почвенные коллоиды.

Приложения

Таблица 1 Энергия связи E_{298} (по Полингу - Сыркину) [8].

Связь	Соединения или группы	E_{298} , кДж/моль	Связь	Соединения или группы	E_{298} , кДж/моль
C – C	Алканы	262,3	H – O	H ₂ O	460,2
C = C	Алкены	423,2	H – O	Спирты	438*
C ≡ C	Алкины	759,4	H – S	H ₂ S	343
C – H	Углеводороды	358,0	H – P	PH ₃	264
C – Br	Галогеналкилы	238,0	N = O	NO ₂	452**
C – Cl	То же	293,0	O – O	H ₂ O ₂	146
C – F	То же	~ 435	O – Cl	Cl ₂ O	206
C – I	То же	180,0	S = O	SO ₂	535**
C – N	Амины	223,8	S = O	SO ₃	386
C – O	Спирты, простые эфиры	314,0	Si = O	SiO ₂	489**
			K – Br	KBr	379
C = O	CO ₂	~ 732	K – Cl	KCl	423
C = O	Кетоны	653,0	Na – Br	NaBr	366
C = O	Альдегиды	628,0	Na – Cl	NaCl	408
C = O	Кислоты, сложные эфиры	~ 1422	N – H	NH ₃ , амины	348,5
Br – Br	Br ₂	192,9	H – Br	HBr	366,5
Cl – Cl	Cl ₂	242,3	H – Cl	HCl	431,4
F – F	F ₂	159,0	H – F	HF	566,1
I – I	I ₂	151,0	H – I	HI	298,4
H – H	H ₂	435,9	K – K	K ₂	53,1
O = O	O ₂	498,7	Na – Na	Na ₂	76,6
N ≡ N	N ₂	945,6	C = O	CO	1075

* значения по Мелвин – Хьюзу.

** значения по Коттреллу.

Таблица 2 Стандартные термодинамические величины для простых веществ, соединений и ионов в водном растворе [9].

Формула вещества	$\Delta H_f^\circ, 298,$ кДж/моль	$S_f^\circ, 298,$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_f^\circ, 298,$ кДж/моль
Простые вещества			
C (графит)	0	5,74	0
C (алмаз)	1,83	2,37	2,83
O ₂ (г)	0	250,0	0
O ₃ (г)	142,3	238,8	162,8
S (ромб.)	0	31,9	0
N ₂ (г)	0	191,5	0
H ₂ (г)	0	130,5	0
Cl ₂ (г)	0	222,98	0
F ₂ (г)	0	202,7	0
Br ₂ (ж)	0	152,2	0
Br ₂ (г)	30,91	245,4	3,14
I ₂ (кр)	0	116,1	0
I ₂ (г)	62,43	260,6	19,39
Неорганические соединения			
AgCl (кр)	-126,8	96,23	-109,5
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1675,7	50,92	-1582,3
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр)	-3441,8	239,2	-3100,9
CO (г)	-110,5	197,6	-137,2
CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
CaCO ₃ (кальцит)	-1206,8	91,71	-1128,4
CaCl ₂ (кр)	-795,9	108,4	-749,3
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (кр)	-3114,6	189,5	-2811,8
CaO (кр)	-635,1	38,07	-603,5
Ca(OH) ₂ (кр)	-985,1	83,39	-897,52
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (кр)	-4120,8	235,98	-3884,9
FeCO ₃ (кр)	-738,2	95,4	-665,1
FeO (кр)	-264,8	60,75	-244,3
Fe ₂ O ₃ (кр)	-822,2	87,45	-740,3
H ₂ O (кр)	-291,9	(39,33)	-
H ₂ O (ж)	-285,8	69,95	-237,2
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O ₂ (ж)	-187,9	109,6	-120,5

Формула вещества	$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$, кДж/моль	$S_{f, 298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G_{f, 298}^{\circ}$, кДж/моль
HCl (г)	-92,3	186,8	-95,3
H ₂ SO ₄ (ж)	-813,99	156,9	-690,1
H ₃ PO ₄ (ж)	-1266,9	200,8	-1134,0
HNO ₃ (ж)	-173,0	156,2	-79,9
KOH (кр)	-424,7	79,28	-379,2
K ₂ CO ₃ (кр)	-1150,2	155,5	-1064,9
KCl (кр)	-436,7	82,55	-408,9
MgCO ₃ (кр)	-1095,9	65,10	-1012,2
MgCl ₂ (кр)	-644,8	89,54	-595,3
MgO (кр)	-601,5	27,07	-569,3
Mg(OH) ₂ (кр)	-924,7	63,18	-833,8
N ₂ O ₅ (г)	13,3	355,7	117,1
NaCl (кр)	-411,1	72,13	-384,1
NaHCO ₃ (кр)	-947,3	102,1	849,5
Na ₂ CO ₃ (кр)	-1130,8	138,8	-1048,2
NaOH (кр)	-426,4	64,43	-380,3
Na ₂ O (кр)	-417,98	75,06	-379,3
Na ₂ SiO ₃ (кр)	-1561,4	113,8	-1467,5
P ₂ O ₅ (кр)	-1507,2	140,3	-1371,7
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-300,2
SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2
SiO ₂ (кр)	-910,9	41,8	-856,7
SiO ₂ (стекл.)	-903,5	46,9	-850,7
Ионы в водных растворах			
CO ₃ ²⁻	-676,6	-56,0	-527,6
Ca ²⁺	-542,7	-55,23	-552,7
Cl ⁻	-167,1	56,74	-131,3
H ₂ PO ₄ ⁻	-1296,3	90,37	-1130,3
PO ₄ ³⁻	-1277,4	-220,3	-1018,8
K ⁺	-252,2	101,0	-282,6
Na ⁺	-240,3	58,4	-261,9
NO ₃ ⁻	-207,4	146,9	-111,5
OH ⁻	-230,0	-10,7	-157,4
NH ₄ ⁺	-132,8	112,8	-79,5

Литература

1. Фичини Ж. Основы физической химии / Ж. Фичини, Н. Ламброзо-Бадер, Ж.-К. Депензе. – Москва: Изд-во Мир, 1972. – 308с.
2. Физическая химия. В 2 кн.: Учеб. для вузов / К. С. Краснов, Н. К. Воробьев, И.Н.Годнев и др. – М.: Высш. школа, 1995. – 512с.
3. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
4. Белопухов С. Л. Физическая и коллоидная химия. Основные понятия и определения / С. Л. Белопухов, С. Э. Старых. – Москва: Проспект, 2017. – 256с.
5. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия: Учебник для сельскохозяйственных вузов / А.И. Болдырев. – М.: Высш. школа, 1983. – 408 с.
6. Хмельницкий Р. А. Физическая и коллоидная химия: Учебник для сельскохозяйственных специальных высших учебных заведений / Р. А. Хмельницкий. – Москва: Альянс, 2015 . – 400 с.
7. Заплишный В.Н. Физическая и коллоидная химия: Учебник для сельскохозяйственных вузов / В.Н.Заплишный. – Краснодар: ГУП «Печатный двор Кубани», 2001. – 344с.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П.Мищенко, А.А.Равделя. – М.: Химия, 1974г. – 200с.
9. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А.Равделя, А.М.Пономаревой. – СПб.: «Иван Федоров», 2003г. – 240с.

Содержание

ПРЕДМЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ	3
Раздел 1 СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА.....	4
1.1 Агрегатные состояния вещества.....	4
1.2 Межмолекулярное взаимодействие.....	6
Раздел 2 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.....	11
1.1 Основные термодинамические понятия	11
1.2 Первый закон термодинамики. Законы термохимии	15
1.3 Второй закон термодинамики. Принцип минимума свободной энергии.....	19
Раздел 3 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА	27
3.1 Понятие скорости химической реакции.....	27
3.2 Концентрация реагирующих веществ.....	29
3.3 Температура	32
3.4 Катализ	35
3.5 Химическое равновесие.....	39
Раздел 4 ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ.....	44
4.1 Законы фотохимии	44
4.2 Фотосинтез	47
Раздел 5 РАСТВОРЫ.....	50
5.1 Растворимость веществ в жидкостях	52
Растворимость газов в воде и водных растворах	52
Растворимость жидкостей и твердых веществ в воде	54
5.2 Физико-химические свойства растворов	57
Фазовые равновесия. Диаграмма состояния воды	57
Температуры замерзания и кипения растворов.....	59
Диффузия и осмос.....	62
5.3 Свойства растворов электролитов	68
5.4 Кислотно-основные равновесия в водных растворах.....	76
Классификация кислот и оснований по отношению к воде.....	79
Гидролиз солей.....	82
Буферные растворы	86

Раздел 6 ЭЛЕКТРОХИМИЯ.....	90
6.1 Электропроводность растворов электролитов	90
6.2 Электрохимические процессы.....	99
Электродный потенциал. Уравнение Нернста	100
Гальванические элементы и их электродвижущие силы.....	102
Концентрационные цепи	104
Виды электродов	105
Окислительно-восстановительные потенциалы	109
Раздел 7 КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ.....	114
7.1 Поверхностные явления.....	114
Сорбционные явления	114
Особенности сорбции электролитов	121
Адсорбция на поверхности раздела жидкость – газ.....	125
Смачивание	130
7.2 Дисперсные системы	132
Классификация дисперсных систем.....	133
Получение коллоидно-дисперсных систем	135
Свойства коллоидно-дисперсных систем.....	137
Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.....	146
7.3 Мембраны и мембранные системы.....	150
Мембранные равновесия	151
Мембранные методы разделения коллоидно-дисперсных систем ..	153
7.4 Растворы высокомолекулярных соединений (растворы ВМС)	158
Общие сведения о высокомолекулярных веществах	158
Набухание и растворение ВМС	161
Свойства растворов ВМС.....	163
Устойчивость растворов ВМС.....	166
7.5 Гели и студни	167
7.6 Почвенные коллоиды	170
Приложения	173
Литература	176
Содержание	177

Учебное издание

Котов Владимир Васильевич
Перегончая Ольга Владимировна

КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебное пособие



Компьютерная верстка О. В. Перегончая
Издается в авторской редакции

Подписано в печать Формат 60×84 1/16
Бумага кн.-журн. П. л. 11,2. Гарнитура Таймс.
Тираж экз. Заказ №

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»
Типография ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ. 394087, Воронеж, ул. Мичурина, 1
Информационная поддержка: <http://tipograf.vsau.ru>

Отпечатано с оригинал-макета заказчика. Ответственность за содержание
предоставленного оригинал-макета типография не несет.
Требования и пожелания излагайте авторам данного пособия.