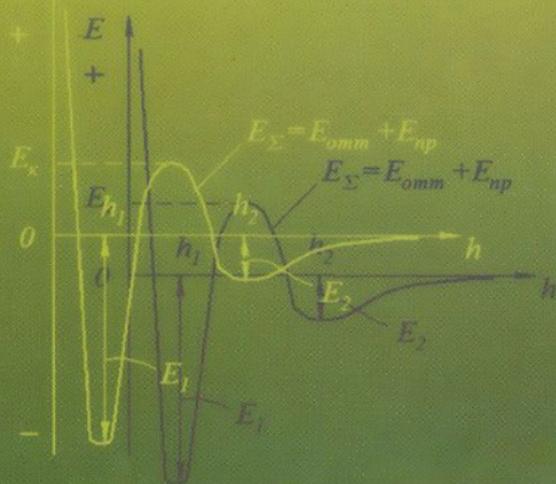
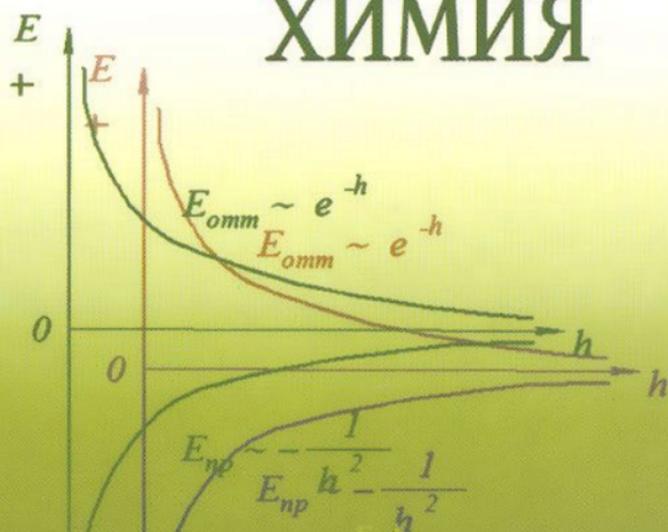




Н. Г. Нигматуллин

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ



Н. Г. НИГМАТУЛЛИН

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Издание второе, исправленное и дополненное

ДОПУЩЕНО

*Министерством сельского хозяйства РФ
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по технологическим специальностям*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР
2015

ББК 24.5я73
Н 60

Нигматуллин Н. Г.

Н 60 Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие. — 2-е изд., испр. и доп. — СПб.: Издательство «Лань», 2015. — 288 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1983-8

Изложены основы термодинамики, химической кинетики и катализа, фазового и химического равновесия, электрохимии, поверхностных явлений, теории дисперсных систем и описаны отдельные виды дисперсных систем.

Учебное пособие предназначено для бакалавров, обучающихся по направлениям «Продукты питания из растительного сырья», «Продукты питания животного происхождения», «Технология продукции и организация общественного питания», «Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции», а также для бакалавров других технологических направлений обучения.

ББК 24.5я73

Издается в авторской редакции

Рецензенты:

И. М. БОРИСОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы;

С. П. ИВАНОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института органической химии Уфимского научного центра РАН.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

- © Издательство «Лань», 2015
- © Н. Г. Нигматуллин, 2015
- © Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	6
Часть первая. Физическая химия	
Введение	8
1. Химическая термодинамика	10
1.1. Основные понятия термодинамики	10
1.2. Параметры системы и процессов	14
1.3. Начала термодинамики	19
1.3.1. Нулевое начало термодинамики	19
1.3.2. Первое начало термодинамики	20
1.3.3. Второе начало термодинамики	21
1.3.4. Третье начало термодинамики	24
1.4. Применение начал термодинамики для описания различных процессов	26
1.4.1. Простейшие термодинамические процессы в идеальных газах	26
1.4.2. Энергетические параметры веществ	29
1.4.3. Тепловые эффекты процессов. Термохимия	30
1.4.4. Зависимость теплового эффекта от температуры	34
1.4.5. Изменение энтропии в различных процессах	38
1.4.6. Термодинамические функции и направление процессов	39
1.4.7. Химический потенциал	41
2. Химическая кинетика. Катализ	43
2.1. Основные понятия химической кинетики	43
2.2. Влияние концентрации реагентов на скорость химической реакции	46
2.3. Методы определения порядка реакции	47
2.3.1. Дифференциальные методы	47
2.3.2. Интегральные методы	51
2.4. Кинетика сложных реакций	53
2.5. Зависимость скорости реакции от температуры	58
2.6. Катализ в химических реакциях	61
2.7. Особенности гетерогенного катализа	64
2.8. Ферментативный катализ	65
2.8.1. Особенности ферментативного катализа	65
2.8.2. Кинетика ферментативных реакций	69
2.8.3. Ингибирование ферментативных реакций	72
3. Фазовые равновесия	74
3.1. Основные понятия	74

3.2. Правило фаз Гиббса.....	76
3.3. Однокомпонентные системы	78
3.3.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.....	78
3.3.2. Зависимость температуры сосуществования двух фаз от давления.....	80
3.4. Двухкомпонентные системы.....	84
3.4.1. Физико-химический анализ как метод исследования многокомпонентных систем	84
3.4.2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем.....	85
3.4.3. Равновесие «жидкость – пар» в системе из неограни- ченно смешиваемых жидкостей	87
3.4.3.1. Идеальные растворы.....	88
3.4.3.2. Реальные растворы	92
3.4.3.3. Реальные растворы с азеотропным составом.....	93
3.4.3.4. Методы разделения неограниченно смещи- вающих жидкостей.....	95
3.4.3.5. Методы разделения смесей, имеющих азео- тропные составы	103
3.4.4. Равновесие «жидкость – жидкость» в системе из огра- ниченно смешиваемых жидкостей.....	106
3.4.5. Равновесие «твердое тело – жидкость» в двухкомпо- нентных системах	109
3.4.5.1. Системы с взаимно неограниченно раствори- мыми компонентами в твердом и жидком со- стояниях.....	110
3.4.5.2. Системы с взаимно нерастворимыми компо- нентами в твердом состоянии.....	112
3.5. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем	115
4. Химическое равновесие	120
4.1. Кинетический подход к описанию химического равновесия.....	120
4.2. Термодинамика химического равновесия	124
5. Электрохимия	128
5.1. Общие сведения	128
5.2. Электропроводность растворов.....	128
5.3. Электродные потенциалы и электродвижущие силы.....	136
Часть вторая. Коллоидная химия	
Введение	150
6. Поверхностные явления	152
6.1. Поверхностная энергия дисперсных систем	152
6.2. Классификация поверхностных явлений.....	155
6.3. Адсорбция.....	157

6.3.1. Общие сведения об адсорбционных процессах	157
6.3.2. Адсорбция на границе «газ – твердое тело»	163
6.3.3. Адсорбция на границе «газ – жидкость»	166
6.3.4. Адсорбция на границе «жидкость – твердое тело»	169
6.4. Когезия, адгезия, смачивание и растекание	173
6.5. Особенности искривленной поверхности. Капиллярные явления	176
6.5.1. Капиллярная конденсация	179
6.5.2. Капиллярное поднятие	180
6.5.3. Растворимость, собирательная рекристаллизация и изотермическая перегонка в дисперсных системах.....	181
7. Дисперсные системы.....	182
7.1. Классификация дисперсных систем.....	182
7.2. Количественные характеристики дисперсных систем	186
7.3. Способы выражения концентрации дисперсных систем	187
7.4. Методы получения лиофобных дисперсных систем	188
7.5. Методы очистки дисперсных систем	193
7.6. Свойства дисперсных систем.....	195
7.6.1. Молекулярно-кинетические свойства.....	195
7.6.2. Оптические свойства	199
7.6.3. Устойчивость дисперсных систем	203
7.6.4. Нарушение устойчивости дисперсных систем	216
7.6.5. Электрокинетические свойства	221
8. Виды дисперсных систем	224
8.1. Коллоидные системы.....	224
8.1.1. Лиофильные коллоиды – растворы высокомолекулярных соединений	224
8.1.2. Лиофильные коллоиды – поверхностно-активные вещества	233
8.1.3. Лиофобные коллоиды	238
8.2. Суспензии	249
8.3. Эмульсии	254
8.4. Пены.....	261
8.5. Аэрозоли	268
Список литературы	274

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для бакалавров технологических направлений обучения, преимущественно для технологов пищевой промышленности.

В учебных планах многих направлений обучения «Физическая и коллоидная химия» представлена как единая дисциплина. В то время как для бакалавров имеются только отдельные учебники по физической химии и по коллоидной химии. Поэтому имеется потребность в учебном пособии, которое представляет физическую и коллоидную химию как единую дисциплину. Предлагаемое учебное пособие предназначено для восполнения указанного пробела в учебно-методической литературе.

Особенностью данного пособия является стремление более систематизированно преподнести материал по коллоидной химии. В частности, автором предложена принятая в последние годы классификация поверхностных явлений. Материал по дисперсным системам представлен таким образом, что сначала рассмотрены теоретические подходы к объяснению их наиболее общих свойств – молекулярно-кинетических, оптических, электрокинетических свойств и устойчивости. Только после этого изложены особенности способов получения и свойства каждого вида дисперсных систем. Поскольку коллоидная химия является физической химией реальных объектов, то такой метод представления материала позволит будущему технологу более успешно реализовать системный подход к решению проблем в технологии дисперсных систем.

Автор задумал учебное пособие как руководство технологу, который должен уметь представить технологический процесс на молекулярном уровне. С этой целью в пособие включены те основные разделы физической химии, которые необходимы для практикующего технолога. Они являются основополагающими при изучении свойств дисперсных систем – основных объектов коллоидной химии. Поэтому данное пособие может быть предложено для изучения курса физической и коллоидной химии и для бакалавров-технологов других направлений обучения.

Автор выражает свою признательность рецензентам: профессору И. М. Борисову, кандидату химических наук С. П. Иванову и профессору Р. М. Исламовой (СПбГУ) за тщательное и благосклонное ознакомление с рукописью учебного пособия, а также Л. И. Холоховой (Кемеровский ТИПП) за ряд ценных замечаний.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – это наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики.

Объектами ее изучения являются любые системы, в которых могут протекать:

а) *химическая реакция*, которая сопровождается разрывом и (или) образованием химических связей, в результате которой получается новое вещество;

б) *физико-химический процесс*, при котором образуются или разрываются межмолекулярные связи, в результате которых не происходит образование новых веществ (растворение, плавление, испарение и другие).

Разрыв любых видов связи требует затраты энергии, а при образовании их всегда выделяется энергия. Энергия может подводиться в систему или отводиться от нее различными способами – в виде теплоты, механической работы, излучения, электричества и другие, которые являются объектами изучения физики. Поэтому при количественном описании химических и физико-химических процессов физическая химия рассматривает их в неразрывной связи с сопровождающими физическими явлениями – выделением или поглощением теплоты, совершением работы, прохождением электрического тока и другие.

Таким образом, физическая химия – это наука, которая изучает физические и химические формы движения материи в их взаимной связи. Поэтому при изучении процессов физическая химия пользуется теоретическими и экспериментальными методами, как физики, так и химии.

Главная задача физической химии – выяснение детального механизма явлений, математическое описание их и предсказание результата явления при заданных условиях.

Физическая химия служит теоретической основой всех химических и технологических дисциплин.

Основные разделы физической химии:

1. Строение вещества.
2. Химическая термодинамика.
3. Химическая кинетика и катализ.
4. Фазовые и химические равновесия.

5. Учение о растворах.

6. Электрохимия.

Основные моменты в истории развития физической химии.

В 1752–1754 гг. М. В. Ломоносов читал студентам Академии наук курс лекций по физической химии и оставил рукопись этого курса «Введение в истинную физическую химию».

В XIX веке появились труды по термодинамике С. Карно, Ю. Майера, Д. Джоуля, Г. Гесса, Р. Клаузиуса, Д. Гиббса, Я. Вант-Гоффа, по молекулярно-кинетической теории и статистической физике Д. Максвелла, Л. Больцмана, по электрохимии М. Фарадея, по теории растворов С. Аррениуса, В. Оствальда, Д. И. Менделеева.

В 1864 г. по предложению профессора Н. Н. Бекетова в Харьковском университете открылось физико-химическое отделение, в котором он читал курс лекций по физической химии.

В 1887 г. Я. Вант-Гофф и В. Оствальд основали физико-химический журнал «*Zeitschrift für physicalische Chemie*».

В развитие физической химии значительный вклад внесли русские и советские ученые – М. В. Ломоносов, Д. И. Менделеев, Н. Н. Бекетов, Д. П. Коновалов (теория растворов), Н. А. Шилов, Н. Н. Семенов (химическая кинетика), В. Н. Ипатьев, А. А. Баландин (катализ), А. М. Теренин (фотохимия), Я. К. Сыркин (строение вещества), А. И. Фрумкин (электрохимия).

Изучение физической химии студентами технологических специальностей способствует:

– формированию научного, логического и абстрактного мышления у студентов и подготовит их к более глубокому восприятию последующих дисциплин – коллоидной химии, биохимии, биотехнологии, общей химической технологии, пищевой технологии, других специальных и технологических дисциплин;

– усвоению законов, по которым протекают все изменения, происходящие в реальных системах, в том числе в пищевом сырье, в технологических системах, пищевых продуктах и в биологических объектах;

– развитию навыков использования выявленных закономерностей для совершенствования технологических процессов, производящих продукты питания и пищевые добавки.

1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

1.1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает взаимные превращения различных форм энергии.

Химическая термодинамика изучает превращение энергии в химических процессах, а также энергетические характеристики веществ.

1. Энергия – это мера способности тела совершать работу.

Различают следующие виды энергии:

1) *кинетическая* (E_k), которая зависит от скорости движения тела;

2) *потенциальная* (E_p), которая зависит от положения тела во внешнем силовом поле (например, в гравитационном);

3) *внутренняя* (U), которая складывается из кинетических и потенциальных энергий структурных единиц (молекул, атомов, ядер, электронов и других элементарных частиц).

Поскольку внутри тела возможно присутствие неизвестных науке видов энергий, то говорить об абсолютном значении внутренней энергии тела невозможно. Несмотря на это значение ее в химической термодинамике высоко, так как можно измерить величину изменения внутренней энергии (ΔU) при протекании процессов:

$$\Delta U = U_2 - U_1,$$

где U_1 – внутренняя энергия начального состояния тела; U_2 – внутренняя энергия конечного состояния тела.

Единица измерения энергии *Джоуль* (*Дж*). Разрешено использование единицы измерения *калория* (*кал*). $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж}$.

2. Система – тело или совокупность тел, выделенные фактически или мысленно из окружающей среды, которые находятся во взаимодействии друг с другом.

Особенность систем, которые рассматривает химическая термодинамика, заключается в том, что они состоят из большого количества атомов и молекул. За нижний предел числа частиц в термодинамической системе принимают 10^{18} единиц или 0,000002 моля ($2 \cdot 10^{-6}$ моля). Например, для воды это составляет 0,036 мг, а для белка с молярной массой 50000 г/моль – 100 мг. Верхний предел системы – вся Вселенная.

Имеется 2 подхода к классификации систем.

А. По характеру взаимодействия с окружающей средой различают:

1) *изолированные* – не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом (закрытый термос);

2) *закрытые* – обмениваются с окружающей средой энергией, но не обмениваются веществом (автоклав, газ в баллоне);

3) *открытые* – обмениваются с окружающей средой и веществом и энергией (проточные реакторы, теплообменники, фильтры и любые биологические системы).

С точки зрения математического описания проще изолированные системы, сложнее закрытые системы и наиболее сложны открытые системы.

В технологических процессах чаще встречаются открытые и закрытые системы.

Б. По наличию границы раздела фаз различают:

1) *гомогенные* – состоящие только из одной фазы (водный раствор NaCl);

2) *гетерогенные* – состоящие из двух или более фаз, имеющие внутри поверхности раздела фаз (вода с водяным паром в автоклаве, система «вода – масло»).

Фаза – однородная часть системы, отличающаяся от других частей по своим физико-химическим свойствам.

В пищевой технологии чаще встречаются гетерогенные системы.

3. Параметры системы – физические величины, характеризующие состояние системы.

Различают параметры:

А. По способу измерения:

1) *основные* – это те, которые непосредственно можно измерить с помощью приборов (масса, объем, температура, давление и др.);

2) *термодинамические функции*, которые выражаются через основные параметры с помощью определенных математических соотношений (теплоемкость, внутренняя энергия, энтропия и др.); имеются 2 вида функций:

– *функции состояния*, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и др.); для них характерны следующие математические соотношения:

$$\text{а) } \int_1^2 d\psi = \psi_2 - \psi_1 \quad \text{б) } \oint d\psi = 0, \quad (1.1)$$

где ψ – функция состояния системы;

– *функции перехода*, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение состояния системы (*теплота* и *работа*); для них приведенные выше математические соотношения не соблюдаются.

Б. *По зависимости от массы системы:*

1) *экстенсивные (обобщенные координаты)*, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц (например, объем и внутренняя энергия);

2) *интенсивные (обобщенные силы)*, которые не зависят от массы системы или числа частиц (например, температура и давление).

К интенсивным параметрам относятся также удельные значения экстенсивных параметров (концентрация вещества, плотность, молярный объем и другие).

4. Состояние системы – совокупность физических и химических свойств, характеризующих данную систему.

Для сопоставления состояния систем приняты условия, которые называются *стандартными условиями*. Значение стандартного давления принято равным 1 бар. В справочниках в качестве стандартных условий может указываться температура 298 К, либо 25 °С (298,15 К). Однако правилами ИЮПАК такая температура не предусмотрена в качестве стандартной. Поэтому при использовании справочных данных всякий раз необходимо уточнять, при какой температуре приводятся значения параметров веществ. Таким образом, *стандартное состояние* – это состояние системы при внешнем давлении 1 бар и любой постоянной температуре. Для газа за стандартное состояние часто принимают состояние его при $p = 1$ бар и $T = 298$ К. Для жидкости или твердого вещества за стандартное принимают наиболее устойчивое состояние при стандартных условиях.

Различают следующие термодинамические состояния системы:

1) *равновесное*, когда параметры состояния системы постоянны и в системе нет потоков веществ; равновесное состояние бывает:

– *стабильное*, когда всякое воздействие вызывает определенное изменение состояния системы, а при устранении этого воздействия система возвращается в исходное состояние (шарик на дне ямы, см. рисунок 1.1а);

– *метастабильное*, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает бесконечно малое изменение состояния системы, при устранении которого она возвращается в исходное состояние; значительные воздействия на такую систему приводят к конечным изменениям, которые не исчезают при устранении воздействия (например, пересыщенный раствор соли) (рисунок 1.1б);

2) *стационарное*, когда параметры системы постоянны в каждой точке, но в системе есть потоки веществ или энергии (теплообменник, проточный реактор);

3) *неравновесное (неустойчивое, лабильное)* – состояние системы, при котором всякое бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы (шарик на вершине горы) (рисунок 1.1в).

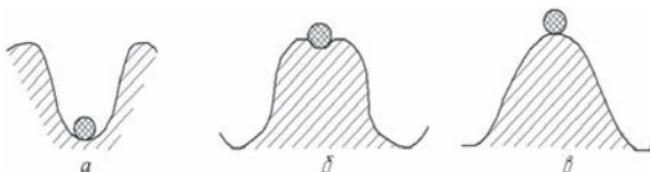


Рисунок 1.1

Состояние системы: а) стабильное равновесное;
б) метастабильное равновесное; в) неравновесное

5. Процесс – изменение одного или нескольких параметров системы. Существует следующая классификация процессов.

1. *По постоянству параметров:*

1) *круговой процесс* или *цикл*, при котором система выходит из начального состояния, претерпевает ряд изменений и возвращается в то же самое состояние; в этом процессе конечные изменения основных параметров и функций состояния равны нулю;

2) *изотермические*, протекающие при постоянной температуре ($T = \text{const}$);

3) *изобарные*, происходящие при постоянном давлении ($p = \text{const}$);

4) *изохорные*, идущие при постоянном объеме ($V = \text{const}$);

5) *адиабатные*, протекающие при постоянстве внутренней энергии ($U = \text{const}$);

6) *политропные*, характеризующиеся постоянной теплоемкостью ($c = \text{const}$).

Изотермический, изобарный и изохорный процессы называются *изопроцессами*.

2. *По характеру изменения параметров:*

1) *равновесные процессы*, при которых система переходит из одного состояния в другое без нарушения равновесного состояния; в каждой стадии параметры системы имеют определенное значение, и ход процесса на графике изображается в виде сплошной линии;

2) *неравновесные процессы*, при которых система переходит из одного состояния в другое через стадии, в которых происходят скачкообразные изменения параметров; ход процесса на графике изображается ломаной линией.

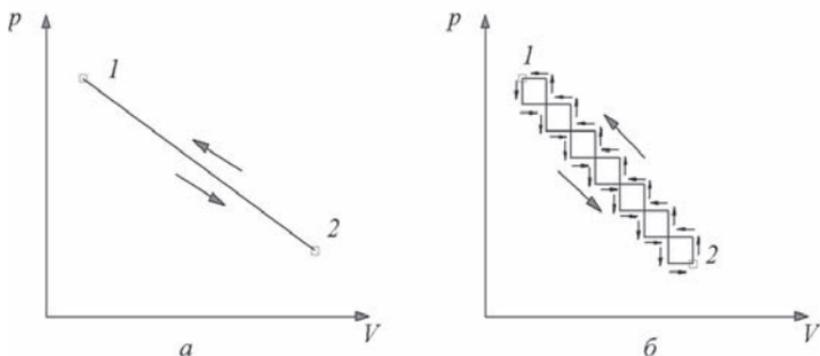


Рисунок 1.2

Схематическое изображение равновесного (а) и неравновесного (б) процессов изменения объема газа

3. По направлению протекания процесса:

1) *прямые процессы* – система переходит из предполагаемого исходного состояния в конечное состояние;

2) *обратные процессы* – система переходит из предполагаемого конечного состояния в исходное состояние.

Если прямой и обратный процессы протекают через одни и те же промежуточные состояния, то такой процесс называется *обратимым процессом* (рисунок 1.2а). Если эти процессы совершаются по разным путям, то такой процесс называется *необратимым процессом* (рисунок 1.2б).

В технологических схемах встречаются различные сочетания указанных процессов. Но с точки зрения удобства управления процессом в технологические схемы часто включают *изобарно-изотермические* и *изохорно-изотермические* процессы.

1.2. Параметры системы и процессов

1. *Давление (p)* – это физическая величина, характеризующая интенсивность перпендикулярных к поверхности сил, с которыми одно тело действует на единицу поверхности другого тела:

$$p = p_{\text{изб}} + p_{\text{атм}},$$

где p – абсолютное давление, отсчитываемое от абсолютного вакуума; $p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление; $p_{\text{изб}}$ – избыточное давление, измеряемое манометром. Если давление в системе ниже атмосферного, то

$$p = p_{\text{вак}},$$

где $p_{\text{вак}}$ – остаточное давление, измеряемое вакуумметром.

Единицы измерения давления и их взаимосвязь: $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$; $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$; $1 \text{ мм рт. ст.} = 1 \text{ Торр} = 133,32 \text{ Па}$; $1 \text{ мм вод. ст.} = 9,81 \text{ Па}$; $1 \text{ кгс/см}^2 = 98,0665 \text{ кПа}$; $1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$.

2. Объем (V) – область пространства, занимаемая системой.

Единицы измерения объема и их взаимосвязь: $1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ дм}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3 = 10^6 \text{ мл}$.

3. Температура (T) – физическая величина, характеризующая степень нагретости тела. Она зависит от запаса энергии, аккумулированной телом. Наиболее часто используют *абсолютную шкалу температур (шкалу Кельвина), шкалу Цельсия и шкалу Фаренгейта*.

Единицы измерения и их взаимосвязь:

$$T = t^\circ + 273,16, \quad (1.2)$$

где T – температура по шкале Кельвина, К; t° – температура по шкале Цельсия, $^\circ\text{C}$.

$$1 \text{ К} = 1 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Связь между температурами, выраженными в градусах Цельсия и Фаренгейта, имеет вид

$$\frac{t^\circ\text{C}}{100} = \frac{t^\circ\text{F}-32}{180}. \quad (1.3)$$

4. Плотность (ρ) – масса вещества (m) в единице объема (V)

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (1.4)$$

Единицы измерения: $1 \text{ г/мл} = 1 \text{ кг/л} = 10^3 \text{ кг/м}^3$.

5. Удельный объем ($V_{\text{уд}}$) – объем единицы массы вещества

$$V_{\text{уд}} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}. \quad (1.5)$$

Единица измерения: $1 \text{ мл/г} = 1 \text{ л/кг} = 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг} = 10^{-6} \text{ м}^3/\text{г}$.

6. Теплота (Q) – это энергетическая характеристика процесса теплообмена между системой и окружающей средой, то есть является одной из форм передачи энергии. Значение ее определяется количеством энергии, которое получает или отдает система в процессе теплообмена.

Для *экзотермического процесса*, протекающего с выделением теплоты, $Q < 0$. Для *эндотермического процесса*, протекающего с поглощением теплоты, $Q > 0$.

Единицы измерения теплоты и их взаимосвязь: $1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н}\cdot\text{м} = 10^7 \text{ эрг} = 0,239 \text{ кал} = 0,102 \text{ кгс}\cdot\text{м} = 2,78\cdot 10^{-4} \text{ Вт}\cdot\text{ч}$; $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж} = 0,427 \text{ кгс}\cdot\text{м}$.

7. Работа (W) – это, наряду с теплотой, одна из форм обмена энергией системы с окружающей средой. Работа считается положительной $W > 0$, если система совершает работу против внешних сил (например, работа увеличения объема системы). Работа считается отрицательной $W < 0$, если окружающая среда совершает работу над системой (например, работа сжатия объема системы).

Размерности работы те же, что и для теплоты.

Теплота (Q) и работа (W) являются термодинамическими функциями, которые связаны с процессом и не являются функциями состояния системы. Они описывают не свойства системы, а способ передачи энергии при протекании процесса. Поэтому элементарная теплота δQ и элементарная работа δW – это бесконечно малые величины, которые не являются полными дифференциалами.

8. Теплоемкость ($c_{\text{общ}}$) – это количество теплоты, которое необходимо для изменения температуры данного тела на один градус.

Размерность теплоемкости $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{К}}\right]; \left[\frac{\text{кал}}{\text{К}}\right]$.

Удельная теплоемкость ($c_{\text{уд}}$) – это количество теплоты, которое необходимо для нагревания единицы массы вещества на один градус.

Размерность $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{г}\cdot\text{К}}\right]; \left[\frac{\text{кал}}{\text{г}\cdot\text{К}}\right]$.

Молярная теплоемкость (c) – это количество теплоты, которое необходимо для нагревания 1 моля вещества на один градус. Размерность ее

$\left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}\right]; \left[\frac{\text{кал}}{\text{моль}\cdot\text{К}}\right]$.

Истинная молярная теплоемкость – это отношение бесконечно малого количества теплоты к бесконечно малому приращению температуры, которое происходит при нагревании 1 моля вещества:

$$c = \frac{\delta Q}{\delta T}. \quad (1.6)$$

Средняя молярная теплоемкость в интервале температур от T_1 до T_2 (\bar{c}) – это количество теплоты, которое необходимо для нагревания 1 моля вещества на один градус в интервале температур T_1 и T_2 :

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (1.7)$$

Величину \bar{c} можно определить аналитическим и графическим методами.

А. Аналитический метод.

Средняя молярная теплоемкость \bar{c} в интервале температур T_1 и T_2 вычисляется по уравнению

$$\bar{c} = \bar{c}_2 \frac{T_2 - 298}{T_2 - T_1} - \bar{c}_1 \frac{T_1 - 298}{T_2 - T_1}, \quad (1.8)$$

где \bar{c}_1, \bar{c}_2 – средние молярные теплоемкости вещества в интервале температур от 298 К до T_1 и от 298 К до T_2 , которые приводятся в справочной литературе.

Б. Графический метод.

По известным значениям истинной теплоемкости при нескольких температурах строят график зависимости $c = f(T)$ (рисунок 1.3). Поскольку

$$\bar{c} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c \cdot dT, \quad (1.9)$$

то интеграл $\int_{T_1}^{T_2} c \cdot dT$ представляет собой площадь фигуры T_1ABT_2 .

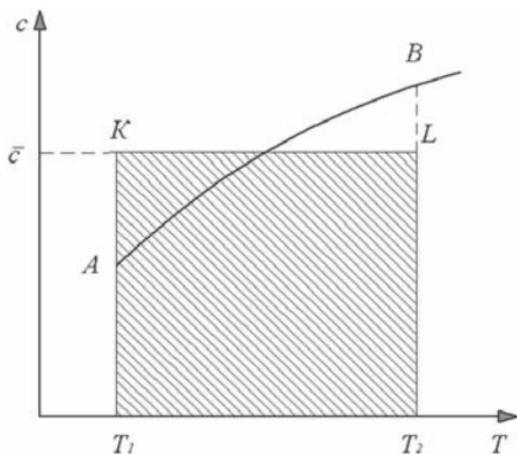


Рисунок 1.3

Графический метод определения средней молярной теплоемкости

Тогда \bar{c} определяется как высота прямоугольника T_1KLT_2 , равновеликого площади T_1ABT_2 . По площади T_1ABT_2 определяют среднюю теплоемкость как

$$\bar{c} = \frac{S}{T_2 - T_1},$$

где S – площадь T_1KLT_2 , выраженная в единицах Дж/моль.

Различают среднюю молярную теплоемкость:

1) при постоянном объеме (\bar{c}_v):

$$\bar{c}_v = \frac{Q_v}{T_2 - T_1}, \quad (1.10)$$

где Q_v теплота, получаемая системой при постоянном объеме;

2) при постоянном давлении (\bar{c}_p)

$$\bar{c}_p = \frac{Q_p}{T_2 - T_1}, \quad (1.11)$$

где Q_p – теплота, получаемая системой при постоянном давлении.

Для газообразных систем $c_p > c_v$, так как в изобарных условиях часть подводимой в систему теплоты расходуется на совершение работы. Например, в газообразных системах это может быть работа расширения газа. Связь между двумя видами молярной теплоемкости описывается *уравнением Майера*:

$$c_p - c_v = R, \quad (1.12)$$

где R – универсальная газовая постоянная; c_p и c_v – соответственно, молярные изобарная и изохорная теплоемкости системы.

Таким образом, *универсальная газовая постоянная соответствует работе расширения в изобарном процессе, совершаемой 1 молею идеального газообразного вещества при повышении его температуры на один градус.*

$$R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 1,987 \frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (1.13)$$

Для твердых и жидких систем с достаточной точностью можно считать, что $c_p \approx c_v$.

Отношение молярных теплоемкостей называется *показателем адиабаты* или *коэффициентом Пуассона* (k):

$$k = \frac{c_p}{c_v}. \quad (1.14)$$

Теплоемкость вещества при разных температурах определяют опытным путем, находят в справочниках или вычисляют теоретически по уравнению:

$$c_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}, \quad (1.15)$$

где a, b, c, c' – коэффициенты.

Для конкретных веществ в определенных температурных интервалах эти коэффициенты найдены опытным путем и приводятся в справочниках. Для всех неорганических веществ $c = 0$, а для органических веществ $c' = 0$.

Методами статистической термодинамики найдены следующие молярные теплоемкости для идеальных газов в стандартных условиях:

а) для одноатомного газа:

$$c_p = \frac{5}{2}R = 20,81 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}; \quad c_V = \frac{3}{2}R = 12,48 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}};$$
$$k = \frac{c_p}{c_V} = 1,66, \quad (1.16)$$

где k – показатель адиабаты;

б) для двухатомного газа:

$$c_p = \frac{7}{2}R = 29,10 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}; \quad c_V = \frac{5}{2}R = 20,81 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}};$$
$$k = \frac{c_p}{c_V} = 1,40; \quad (1.17)$$

в) для воздуха:

$$c_p = 4R = 33,26 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}; \quad c_V = 3R = 24,94 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}};$$
$$k = \frac{c_p}{c_V} = 1,33. \quad (1.18)$$

1.3. Начала термодинамики

Термодинамика основана на небольшом числе утверждений, которые в сжатой форме включают в себя огромный опыт человечества по изучению закономерностей взаимопревращения энергий в процессах. Эти утверждения называются *началами термодинамики*.

Всего насчитывается четыре начала термодинамики. Первым по времени сформулировано *второе начало*, последним – *нулевое начало*; в промежутке между ними были установлены *первое* и затем *третье начала* термодинамики.

1.3.1. Нулевое начало термодинамики

Нулевое начало термодинамики сформулировано в 1931 г. Р. Фаулером: *система, находящаяся в равновесии имеет постоянную одинаковую температуру во всех своих частях и, наоборот, если температура во всех частях системы одинакова, то она находится в состоянии равновесия*.

Таким образом, независимо от начального состояния изолированной системы в ней, в конце концов, установится термодинамическое равновесие. Как и другие начала термодинамики, оно является результатом обобщения экспериментальных фактов, и лежит в основе способа измерения температуры системы с помощью термометров различного типа.

1.3.2. Первое начало термодинамики

Первое начало термодинамики формулируется как закон сохранения энергии: *во всех явлениях природы энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего; она может только превращаться из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях.*

Чтобы выразить первое начало термодинамики в математической форме, ему дают другую формулировку: *при всяком процессе изменение внутренней энергии системы (ΔU) равно разности между количеством сообщенной системе теплоты (Q) и количеством работы (W), совершенной системой.*

$$\Delta U = Q - W. \quad (1.19)$$

Если в изобарном процессе совершается только работа изменения объема системы, то $W = p \cdot \Delta V$, где p – давление в системе, ΔV – изменение объема системы. Тогда

$$Q = \Delta U + p \cdot \Delta V \quad (1.20)$$

или

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) \quad \text{и} \quad Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Поскольку количество теплоты Q , полученное системой равно разности *теплосодержаний* конечного H_2 и исходного H_1 состояний

$$Q = H_2 - H_1,$$

то соотношение $(U + pV)$ имеет смысл *теплосодержания* системы и называется *энтальпией* (H):

$$H = U + pV. \quad (1.21)$$

Если подходить строго научно, то термин «теплосодержание» некорректен, так как теплота не является энергией, а лишь формой передачи энергии.

Энтальпия (от греч. *enthalpo* – нагреваю) – *функция состояния системы, которая отражает количество всей накопленной энергии в системе при постоянном давлении.*

Для энтальпии, как для *функции состояния* системы, справедливы соотношения для полного дифференциала:

$$\int_1^2 dH = H_2 - H_1 \quad \text{и} \quad \oint dH = 0. \quad (1.22)$$

Из уравнения (1.21) следует, что энтальпия системы включает в себя ее внутреннюю энергию (U) и *объемную энергию* (pV). Поэтому, если для газообразных систем $H > U$, то для твердых и жидких систем можно принять $H \approx U$.

Как для внутренней энергии U , так и для энтальпии H системы невозможно измерить ее абсолютную величину. Однако этот факт ничуть не умаляет значимость понятия энтальпии, так как при изуче-

нии процессов величину ΔH можно определять опытным или расчетным путем:

$$\Delta H = \Delta U + W, \quad (1.23)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии системы в процессе; W – работа, совершенная системой или над системой.

Таким образом, невозможно измерить величину H для заданной системы, но можно определить значение ΔH при протекании процессов в ней. Это позволяет устанавливать количественные закономерности превращения энергии в реальных системах, когда в них протекает какой-либо процесс.

1.3.3. Второе начало термодинамики

Второе начало термодинамики устанавливает наличие в природе фундаментальной асимметрии, то есть направленность в одну сторону всех самопроизвольных процессов: *все виды энергии могут целиком превращаться в теплоту, а теплота не может полностью переходить в другие виды энергии.*

Например, цинково-марганцевый химический источник тока (элемент Лекланше) может отдать часть внутренней энергии ΔU в виде электрической энергии. После этого в нем еще остается другая часть, которую при данных условиях невозможно превратить в электрическую энергию.

Следовательно, внутреннюю энергию U и энтальпию H системы можно рассматривать как состоящие из двух слагаемых (рисунок 1.4):

$$U = F + TS \quad \text{и} \quad H = G + TS, \quad (1.24)$$

где F – свободная энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал), Дж/моль; G – свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), Дж/моль; TS – связанная энергия системы, Дж/моль; S – энтропия системы, Дж/(моль · К); T – температура системы, К.

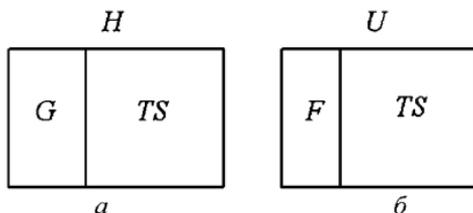


Рисунок 1.4

Схема составляющих энтальпии (а) и внутренней энергии (б) системы

Свободная энергия (F и G) – это та часть внутренней энергии (энтальпии), которую можно отнять от системы и превратить в другие виды энергии.

Связанная энергия (TS) – это та часть внутренней энергии (энтальпии), которую невозможно отнять от системы в данных условиях.

Абсолютную величину F и G системы также определить невозможно, но можно вычислить значения ΔF и ΔG процессов, протекающих при определенной температуре:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{и} \quad \Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S. \quad (1.25)$$

Таким образом, на основе второго начала термодинамики появились три новые термодинамические функции – свободная энергия Гиббса (G), свободная энергия Гельмгольца (F) и энтропия (S). Если физические смыслы первых двух функций более или менее очевидны, то на понятии энтропии необходимо остановиться более подробно.

Энтропия. Она играет важную роль при изучении состава и строения веществ, а также при термодинамическом подходе к различным процессам.

Рассмотрим обратимый процесс – превращение 1 г льда в воду и обратно при 0°C и 1 атм. Если в процессе плавления поглощается 80 кал теплоты, то точно такое же количество теплоты выделяется при превращении 1 г воды в лед. Изменения, которые претерпевает система при таком обратимом фазовом переходе при постоянной температуре, характеризуется функцией *энтропия*:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}, \quad (1.26)$$

где ΔS – изменение энтропии в обратимом процессе; $Q_{\text{обр}}$ – тепловой эффект обратимого процесса; T – температура процесса.

Из уравнения 1.26 следует, что энтропия имеет размерность [Дж/К], а для 1 моля вещества – [Дж/(моль·К)]. Плавление льда является эндотермическим процессом ($Q_{\text{пл}} > 0$) и, согласно уравнению (1.26), $\Delta S > 0$. Процесс сопровождается разрушением структуры льда и более хаотическим расположением молекул воды в жидком состоянии. Следовательно, в процессе плавления температура системы остается постоянной, но происходит увеличение беспорядка в системе. Поэтому энтропию можно рассматривать как термодинамическую функцию, которая является *мерой неупорядоченности* ее состояния. В процессах, протекающих с увеличением беспорядка в системе, происходит возрастание ее энтропии (например, процесс испарения жидкости). Возникновение более упорядоченной системы сопровож-

дается уменьшением энтропии (например, процесс кристаллизации воды).

Энтропия обладает следующими свойствами.

1. Она является *функцией состояния* системы, то есть для нее справедливы соотношения

$$\int_1^2 dS = S_2 - S_1 \quad \text{и} \quad \oint dS = 0. \quad (1.27)$$

2. В отличие от других функций состояния, абсолютную величину энтропии веществ можно определить по *уравнению Больцмана*, полученного методами статистической термодинамики. Для 1 моля вещества оно имеет следующий вид

$$S = R \cdot \ln w, \quad (1.28)$$

где w – вероятность состояния системы; R – универсальная газовая постоянная.

Для различных веществ значение S_{298}^0 колеблется в интервале 2...700 Дж/(моль·К).

3. Энтропия относится к экстенсивным параметрам системы. Следовательно, ее значение зависит от количества вещества в системе. Поэтому энтропия системы, состоящей из нескольких веществ, определяется как аддитивная величина

$$S = \sum S_i, \quad (1.29)$$

где S_i – парциальная энтропия i -го компонента в смеси.

4. Энтропия является мерой хаотичности (беспорядка) в системе. Поэтому для одного и того же вещества с изменением агрегатного состояния соблюдается соотношение $S_{\text{тв}} < S_{\text{ж}} < S_{\text{г}}$. Энтропия значительно зависит и от строения молекулы вещества. Например, энтропия 1 моля газообразного кислорода в стандартных условиях равна 205,04 Дж/(моль·К), а 1 моля твердого кристаллогидрата $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 681 Дж/(моль·К).

5. Для любого необратимого процесса, протекающего в *изолированной* системе, $\Delta S > 0$, а для обратимого – $\Delta S = 0$. В *закрытых* и *открытых* системах процессы могут идти как с возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$), так и с ее уменьшением ($\Delta S < 0$). Самопроизвольность процессов, протекающих с уменьшением энтропии, поддерживается за счет значительной экзотермичности самого процесса или за счет поступления энергии из окружающей среды.

Объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики. Написав уравнения (1.20) и (1.26) для элементарной теплоты δQ , получаем выражения

$$\delta Q = dU + pdV \quad \text{и} \quad dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.30)$$

исходя из которых приходим к уравнению

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.31)$$

Уравнение 1.31 применяется для закрытой системы постоянного состава, которая может совершать только работу расширения.

В общем случае, когда система может совершать другие виды работы, последнее уравнение записывают в виде

$$dU = TdS - pdV - \delta W'_{\max}, \quad (1.32)$$

где $\delta W'_{\max}$ – максимальная полезная работа – работа против всех сил кроме сил внешнего давления. Выполнение этих работ может произойти с участием электрического потенциала ϕ , поверхностного натяжения σ и других обобщенных сил (см. раздел 1.1). В качестве независимых переменных выступают, соответственно, электрический заряд e , площадь поверхности s и другие обобщенные координаты, то есть

$$\delta W'_{\max} = \phi de + \sigma ds + \dots$$

Уравнение 1.32 называется *фундаментальным уравнением термодинамики*. Его фундаментальный характер заключается в том, что оно дает возможность определять все остальные термодинамические величины исходя из какой-либо функции состояния.

Например, как видно из уравнения 1.31, в закрытой системе постоянного состава внутренняя энергия является функцией переменных S и V . Ее полный дифференциал выражается формулой

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV. \quad (1.33)$$

Сопоставляя уравнения 1.31 и 1.33, получаем выражения для температуры и давления

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \text{ и } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p. \quad (1.34)$$

Пользуясь уравнением 1.32 можно получать выражения для любого основного параметра или функции состояния системы. Такие замены переменных в математике называются *преобразованиями Лежандра*. Этот метод имеет большое значение в том случае, когда в уравнениях присутствует такой параметр, измерение которого вызывает определенные трудности. Например, нельзя измерить с помощью приборов энтропию системы, также вызывает трудность измерение объема в твердофазных дисперсных системах и другие.

1.3.4. Третье начало термодинамики

Третье начало термодинамики касается свойств вещества при температурах, близких к абсолютному нулю: *любое вещество имеет определенную положительную энтропию, но при абсолютном нуле*

энтропия может стать равной нулю, и она равна нулю для чистых, совершенных кристаллических веществ.

Оно было сформулировано в 1912 году М. Планком и называется *постулатом Планка*.

Математическое выражение третьего начала термодинамики имеет следующий вид:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (1.35)$$

Действительно, абсолютный нуль означает отсутствие всякого движения в кристаллической решетке и ее частицы имеют единственно возможное положение в пространстве, то есть вероятность состояния равна единице $w = 1$. Тогда по уравнению Больцмана (1.35) $S = R \ln 1 = 0$.

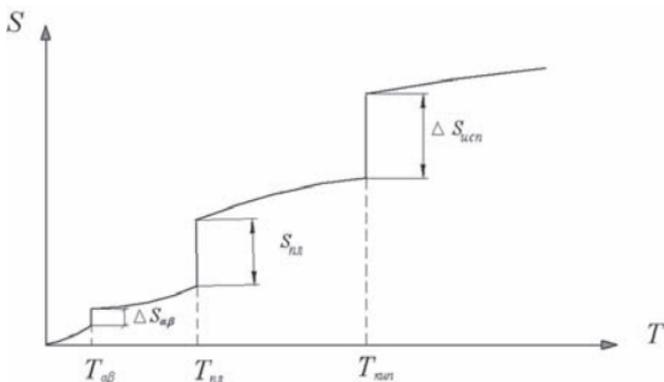


Рисунок 1.5

Зависимость энтропии системы от температуры

Стандартная абсолютная энтропия 1 моля газообразного вещества при температуре T может быть вычислена по уравнению

$$S_T^0 = \int_0^{T_{\alpha\beta}} \frac{c_{p,\alpha}^0}{T} dT + \frac{\Delta H_{\alpha\beta}^0}{T_{\alpha\beta}} + \int_{T_{\alpha\beta}}^{T_{пл}} \frac{c_{p,\beta}^0}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}^0}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{нтк}} \frac{c_{p,\beta}^0}{T} dT + \frac{\Delta H_{исп}^0}{T_{нтк}} + \int_{T_{нтк}}^T \frac{c_{p,\gamma}^0}{T} dT, \quad (1.36)$$

где $\Delta H_{\alpha\beta}^0$, $\Delta H_{пл}^0$, $\Delta H_{исп}^0$ – тепловые эффекты превращения из кристаллической модификации α в β , плавления и испарения; $c_{p,\alpha}^0$, $c_{p,\beta}^0$, $c_{p,\beta}^0$, $c_{p,\gamma}^0$ – изобарные теплоемкости кристаллических модификаций α и β , жидкого и газообразного состояний; $T_{\alpha\beta}$, $T_{пл}$, $T_{нтк}$ – темпе-

ратуры превращения кристаллической модификации α в β , плавления и кипения при давлении 1 атм.

Графическое изображение зависимости абсолютной энтропии системы с изменением температуры приведено на рисунке 1.5.

Тепловая теорема Нернста (1906) является частным случаем третьего начала термодинамики: *изменение энтропии многих химических реакций вблизи абсолютного нуля пренебрежимо мало:*

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (1.37)$$

1.4. Применение начал термодинамики для описания различных процессов

Сложный процесс можно представить как последовательность ряда простейших процессов. Это дает возможность вычислить параметр сложного процесса исходя из параметров составляющих его простейших процессов.

1.4.1. Простейшие термодинамические процессы в идеальных газах

Формулы для вычисления основных параметров системы в различных состояниях, величин функций перехода и изменения функций состояния систем при протекании в ней простейших процессов приведены в таблицах 1.1 и 1.2.

С помощью приведенных в таблицах 1.1 и 1.2 формул можно найти неизвестные параметры системы и процесса, исходя из известных параметров. Схема, приведенная на рисунке 1.6, позволяет наглядно представить сущность процессов, протекающих в системе.

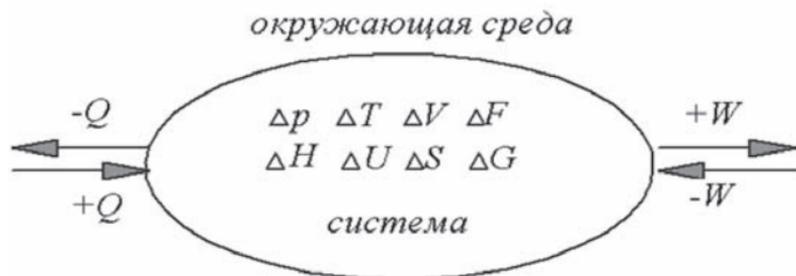


Рисунок 1.6

Изменение параметров закрытой системы при протекании в ней процессов

Таблица 1.1 Взаимосвязь основных параметров системы и функций перехода в простейших процессах для ν молей идеального газа

Процесс	Уравнение процесса	Взаимосвязь основных параметров	Работа изменения объема системы в процессе	Количество теплоты в процессе
Изобарный	$p = \text{const}$	$\frac{V}{T} = \text{const}$	$W = p(V_2 - V_1)$	$Q = \nu c_p(T_2 - T_1)$
Изотермический	$T = \text{const}$	$p \cdot V = \text{const}$	$W = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} =$ $= \nu RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$Q = W$
Изохорный	$V = \text{const}$	$\frac{p}{T} = \text{const}$	$W = 0$	$Q = \nu c_v(T_2 - T_1)$
Адиабатный	$\delta Q = 0$	$p \cdot V^\kappa = \text{const}$ $V \cdot T^{\frac{1}{\kappa-1}} = \text{const}$ $p \cdot T^{\frac{\kappa}{1-\kappa}} = \text{const}$	$W = -\Delta U = \nu c_v(T_1 - T_2) =$ $= \frac{1}{\kappa - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$ $W = \frac{p_1 V_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] =$ $= \frac{RT_1}{\kappa - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-\kappa} \right]$	$Q = 0$
Политропный	Теплоемкость газа $c = \text{const}$	$p \cdot V^n = \text{const}$ $V \cdot T^{\frac{1}{n-1}} = \text{const}$ $p \cdot T^{\frac{n}{1-n}} = \text{const}$	$W = -\Delta U = \nu c_v(T_1 - T_2) =$ $= \frac{1}{n - 1}(p_1 V_1 - p_2 V_2)$ $W = \frac{p_1 V_1}{n - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right] =$ $= \frac{\nu RT_1}{n - 1} \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1-n} \right]$	$Q = \nu c(T_2 - T_1)$

Таблица 1.2 Изменение функций состояния системы в процессах, протекающих с участием ν молей идеального газа

Процесс	ΔH	ΔU	ΔS	Молярная теплоемкость	Показатель политропы
Изобарный	$\Delta H = \Delta U + W = Q$	$\Delta U = \nu c_V(T_2 - T_1)$	$\Delta S = \nu c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu c_p \ln \frac{V_2}{V_1}$ $\Delta S = \nu(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1})$	$c_p = \frac{R}{\kappa - 1}$	$n = 0$
Изотермический	$\Delta H = 0$	$\Delta U = 0$	$\Delta S = \nu R \ln \frac{p_1}{p_2} = \nu R \ln \frac{V_2}{V_1}$	$c_T = \pm \infty$	$n = 1$
Изохорный	$\Delta H = \nu c_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = \nu c_V(T_2 - T_1)$	$\Delta S = \nu c_V \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu c_V \ln \frac{p_2}{p_1}$ $\Delta S = \nu(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1})$	$c_V = \frac{R}{\kappa - 1}$	$n = \pm \infty$
Адиабатный	$\Delta H = -\kappa \cdot W = \nu c_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = -W = \nu c_V(T_2 - T_1)$	$\Delta S = 0$	$c_{ад} = 0$	$n = \kappa = \frac{c_p}{c_V}$
Политропный	$\Delta H = \nu c_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = \nu c_V(T_2 - T_1)$	$\Delta S = \nu c_V(\kappa - n) \ln \frac{V_2}{V_1} =$ $= \nu c_V \frac{n - \kappa}{n} \ln \frac{p_2}{p_1} = \nu c_V \frac{n - \kappa}{n - 1} \ln \frac{T_2}{T_1}$	$c = \frac{R(n - \kappa)}{(\kappa - 1)(n - 1)}$	$n = \frac{c - c_p}{c - c_V}$

В таблицах 1.1 и 1.2 предполагается:

- масса неизменна и количество вещества равно ν молю;
- теплоемкости c_p и c_v идеальных газов не зависят от температуры;
- работа W совершается только в виде расширения или сжатия объема системы.

1.4.2. Энергетические параметры веществ

Реальные процессы часто происходят в многокомпонентных системах. Поэтому термодинамические параметры процесса зависят от энергетических характеристик каждого из компонентов системы. В справочной литературе обычно приводятся следующие энергетические параметры веществ.

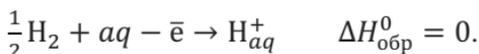
1. *Теплота образования* ($\Delta H_{\text{обр}}^0$) вещества – это количество выделяющейся или поглощающейся теплоты при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ в стандартных условиях (в справочниках приводятся значения при $T = 298,15$ К и $p = 1$ бар). Например, для PbS она равна количеству тепла, которое выделяется при образовании 1 моля вещества из простых веществ – Pb и S:



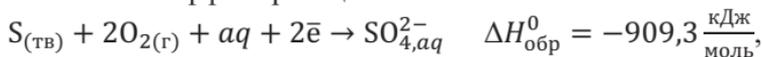
$\Delta H_{\text{обр}}^0$ всех простых веществ в устойчивых аллотропных модификациях принимается равной нулю.

Среди соединений одного и того же класса соблюдается следующая закономерность: *по отношению к нагреванию более устойчивы те соединения, у которых энтальпии образования имеют более отрицательные значения.*

Если вещество является электролитом, то тепловой эффект его образования в растворе, определяется как сумма теплот образования соответствующих ионов в растворе. При этом теплота образования катиона гидроксония в водном растворе условно принята равной нулю:



Например, теплота образования аниона SO_4^{2-} в воде представляет собой тепловой эффект реакции



где aq означает, что реакция происходит в водном растворе.

Для ионов в водных растворах значения $\Delta H_{\text{обр}}^0$ также приводятся в справочной литературе.

2. *Теплота сгорания* ($\Delta H_{\text{сгор}}^0$) – это количество выделяющейся теплоты при полном окислении 1 моля простого или сложного вещества в стандартных условиях. Например, теплота сгорания серы определяется как



3. *Абсолютная энтропия* (S^0) – это энтропия 1 моля вещества, определенная в стандартных условиях.

4. *Свободная энергия образования Гиббса* ($\Delta G_{\text{обр}}^0$) – это изменение свободной энергии Гиббса в системе при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ в стандартных условиях. Для всех простых веществ $\Delta G_{\text{обр}}^0 = 0$.

1.4.3. Тепловые эффекты процессов. Термохимия

Термохимия – это раздел химической термодинамики, который изучает тепловые эффекты химических реакций, а также энергетические эффекты процессов перехода веществ из одного агрегатного состояния в другое или из одной кристаллической формы в другую. Термохимия также изучает теплоемкости веществ и зависимость их от температуры.

Экзотермическими называются процессы, которые протекают с уменьшением энтальпии системы ($\Delta H < 0$, $Q < 0$), а *эндотермическими* – идущие с возрастанием энтальпии системы ($\Delta H > 0$, $Q > 0$). Для *изотермических* процессов $\Delta H = 0$ ($Q = 0$).

Термохимические уравнения химических реакций записывают с указанием их тепловых эффектов, агрегатных состояний и кристаллических форм. Например,



Тепловые эффекты многих химических и физико-химических процессов определяют опытным путем с помощью *калориметров* или вычисляют теоретически, используя *теплоты образования* и *теплоты сгорания* веществ.

Для практически важных *изохорного* и *изобарного* процессов *теплота процесса* является *функцией состояния*. Поэтому: *тепловой*

эффект изобарного и изохорного процессов не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояний системы.

Приведенное положение называется *законом Гесса*. Оно было сформулировано на основе опытных данных Г. И. Гессом. Закон Гесса является следствием первого начала термодинамики и составляет теоретическую основу *термохимии*.

А. Тепловые эффекты фазовых переходов.

Для одного и того же вещества тепловые эффекты фазовых переходов связаны следующими соотношением:

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}, \quad (1.38)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$, $\Delta H_{\text{возг}}$ – теплоты плавления, испарения и возгонки 1 моля вещества.

Б. Теплота растворения веществ.

Тепловой эффект растворения зависит не только от природы взятого вещества и растворителя, но также от количества взятого растворителя. Обычно теплота растворения не изменяется, если на 1 моль растворенного вещества приходится 300 и более молей растворителя. Таким образом, процесс сольватации продолжается до тех пор, пока вокруг молекулы или иона не образуется сольватная оболочка, содержащая до 300 молекул растворителя. Из рисунка 1.7 видно, что по мере разбавления 1 моля вещества значение ΔH_i возрастает. Это обусловлено тем, что по мере разбавления в процесс сольватации вовлекаются все новые молекулы растворителя.

Различают следующие виды теплот в процессе растворения вещества:

1. *Интегральная теплота растворения* (ΔH_1 , ΔH_2) – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы образовался раствор с определенной моляльной концентрацией C_1 и C_2 .

2. *Первая интегральная теплота растворения* ΔH_0 равна тепловому эффекту при растворении 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя.

3. *Полная интегральная теплота растворения* ΔH_S равна тепловому эффекту растворения 1 моля вещества с образованием насыщенного раствора.

4. *Интегральная теплота разбавления* ΔH_1^0 – это тепловой эффект, который наблюдается при разбавлении раствора с концентраци-

ей C_1 , содержащего 1 моль растворенного вещества, до концентрации $C_\mu = 0$:

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_0 - \Delta H_1. \quad (1.39)$$

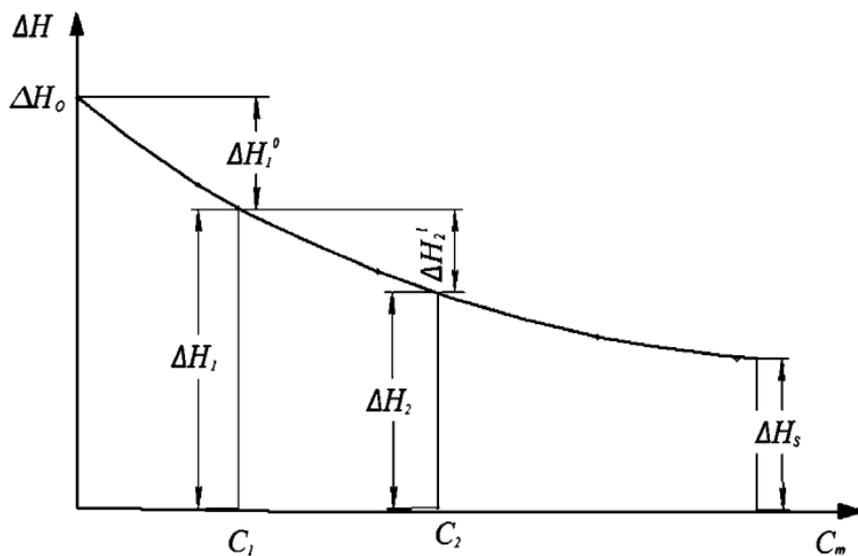


Рисунок 1.7

Зависимость интегральной теплоты растворения 1 моля вещества от концентрации раствора

5. *Промежуточная теплота разбавления* ΔH_2^1 равна тепловому эффекту, сопровождающему разбавление раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, от концентрации C_2 до концентрации C_1 .

$$\Delta H_2^1 = \Delta H_1 - \Delta H_2. \quad (1.40)$$

6. *Промежуточная теплота растворения* ΔH_1^2 равна тепловому эффекту концентрирования раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества, от концентрации C_1 до C_2 , то есть $\Delta H_1^2 = -\Delta H_2^1$.

В. *Тепловые эффекты химических реакций в стандартных условиях.*

Основной закон термохимии – закон Гесса – применительно к химическим реакциям формулируется следующим образом: *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ.*

$$\Delta H_p^0 = \sum(n_j \Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{прод}} - \sum(n_i \Delta H_{\text{обр}}^0)_{\text{исх}}, \quad (1.41)$$

где ΔH_p^0 – тепловой эффект реакции в стандартных условиях; $\Delta H_{\text{обр}}^0$ – теплоты образования i -го и j -го компонента реакционной системы; n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты, соответственно, исходных реагентов и продуктов реакции.

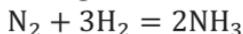
Тепловые эффекты химических реакций с участием органических реагентов в стандартных условиях иногда удобно вычислять по теплотам сгорания компонентов, которые легко определяются экспериментально и приводятся в справочной литературе. При этом пользуются правилом, вытекающим из закона Гесса – *тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции*:

$$\Delta H_p^0 = \sum(n_i \Delta H_{\text{сгор}}^0)_{\text{исх}} - \sum(n_j \Delta H_{\text{сгор}}^0)_{\text{прод}}, \quad (1.42)$$

Если вычислен тепловой эффект газовой реакции ΔH_p^0 в изобарных условиях, то *тепловой эффект ее в изохорных условиях* ΔU_V^0 определяют по формуле:

$$\Delta U_V^0 = \Delta H_p^0 - \Delta n R \cdot 298, \quad (1.43)$$

где R – универсальная газовая постоянная; Δn – изменение числа молекул в результате химической реакции. Например, для реакции

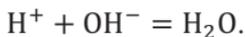


значение Δn вычисляется следующим образом:

$$\Delta n = 2 - (3 + 1) = -2.$$

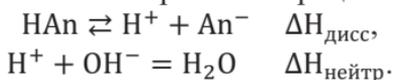
Г. *Теплота нейтрализации кислоты основанием.*

При взаимодействии 1 моль-экв. любой сильной кислоты с щелочью в разбавленных водных растворах выделяется одинаковое количество теплоты $\Delta H^0 = -55,9$ кДж/моль-экв. при 298 К. Это объясняется тем, что *для всех ионных реакций в растворах тепловой эффект вычисляют по сокращенному ионному уравнению реакции*. Для реакции любой сильной кислоты с щелочью сокращенное ионное уравнение выглядит одинаково:



Поэтому и ΔH реакции нейтрализации имеют одинаковые значения.

Если кислота или основание или оба компонента являются слабыми электролитами, то в этом случае протекают два процесса: процесс диссоциации слабого электролита и процесс нейтрализации:



Общий тепловой эффект будет складываться из тепловых эффектов этих двух процессов:

$$\Delta H_x = \Delta H_{\text{дисс}} + \Delta H_{\text{нейтр}}. \quad (1.44)$$

Величина $\Delta H_{\text{дисс}}$ складывается из теплоты, поглощаемой при распаде молекулы на ионы, и теплоты гидратации образующихся ионов молекулами растворителя. Поэтому величина ΔH_x обычно отличается от значения $\Delta H_{\text{нейтр}}$.

1.4.4. Зависимость теплового эффекта от температуры

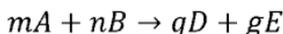
Большинство промышленных технологических процессов происходит в условиях, значительно отличающихся от стандартных условий. Согласно уравнению 1.15, с изменением температуры изменяются теплоемкости компонентов системы. Поэтому и тепловые эффекты процесса в данных условиях будут отличаться от теплового эффекта, определенного при стандартной температуре. Зависимость теплового эффекта процесса от температуры описывает закон Кирхгофа (Г. Р. Кирхгоф, 1858 г.): *температурный коэффициент процесса (теплового эффекта реакции, фазового перехода и т.д.) равен изменению теплоемкости в результате протекания этого процесса.*

В математической форме этот закон для изобарного и изохорного процессов выражается следующими формулами:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta c_p \quad \frac{d\Delta U}{dT} = \Delta c_v, \quad (1.45)$$

где Δc_p и Δc_v – изменение теплоемкости системы, соответственно, в ходе изобарного и изохорного процессов.

Например, для реакции



изменение теплоемкости в изобарном процессе вычисляют следующим образом:

$$\Delta c_p = (qc_{p,D} + gc_{p,E}) - (mc_{p,A} + nc_{p,B})$$

или в общем виде

$$\Delta c_p = \sum(n_j c_{p,j})_{\text{прод}} - \sum(n_i c_{p,i})_{\text{исх}}, \quad (1.46)$$

где $c_{p,A}$, $c_{p,B}$, $c_{p,D}$, $c_{p,E}$ – молярные изобарные теплоемкости компонентов реакционной системы; $\sum(n_j c_{p,j})_{\text{прод}}$, $\sum(n_i c_{p,i})_{\text{исх}}$ – суммы теплоемкостей, соответственно, продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

При расчетах тепловых эффектов можно принять различные уровни точности. Для этого разделим переменные и возьмем определенный интеграл от уравнения Кирхгофа (1.45) для изобарного процесса в интервале от 298 К до T :

$$\int_{\Delta H_{298}}^{\Delta H_T} d\Delta H = \int_{298}^T \Delta c_p dT,$$

откуда получаем общее выражение для расчета ΔH_T :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT. \quad (1.47)$$

1. При самом грубом приближении можно принять, что в процессе $\Delta c_p = 0$ при любой температуре. Тогда из уравнения 1.47 следует, что $\Delta H_T = \Delta H_{298}^0$, то есть тепловой эффект данной реакции не зависит от температуры. Графики зависимостей теплоемкостей исходных реагентов, продуктов реакции и теплового эффекта реакции от температуры приведены на рисунке 1.8.

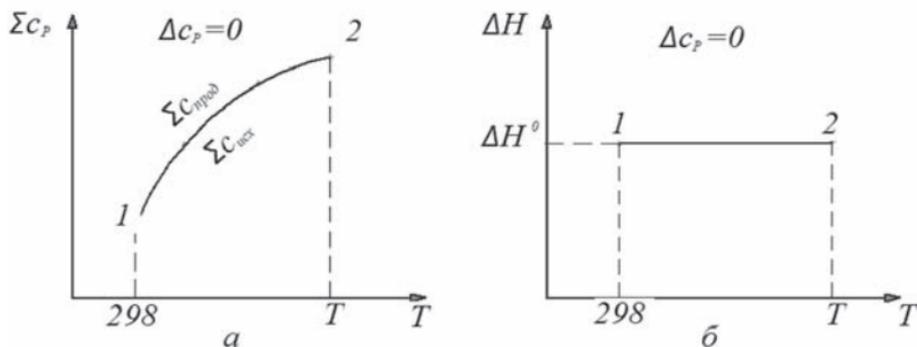


Рисунок 1.8

Зависимости теплоемкостей продуктов и реагентов (а) и теплового эффекта реакции (б) от температуры при $\Delta c_p = 0$

2. Обычно в расчетах достаточно считать, что $\Delta c_p = \text{const}$, то есть теплоемкости исходных реагентов и продуктов реакции изменяются симбатно (рисунок 1.9а, в). Интегрирование выражения (1.47) приводит к линейной зависимости $\Delta H_T = f(T)$, позволяющей вычислять значение ΔH_T при температуре T , если известен параметр ΔH_{298}^0 (рисунок 1.9б, г):

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p(T - 298). \quad (1.48)$$

3. В более точных расчетах необходимо учитывать зависимость теплоемкости каждого компонента от температуры (уравнение 1.15).

Тогда

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}, \quad (1.49)$$

где $\Delta a = \sum(n_j a_j)_{\text{прод}} - \sum(n_i a_i)_{\text{исх}}$. Значения $\Delta b, \Delta c, \Delta c'$ определяются аналогичным образом.

Подставив выражение (1.49) в уравнение (1.47) получаем уравнение для вычисления теплового эффекта реакции при температуре T :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \quad (1.50)$$

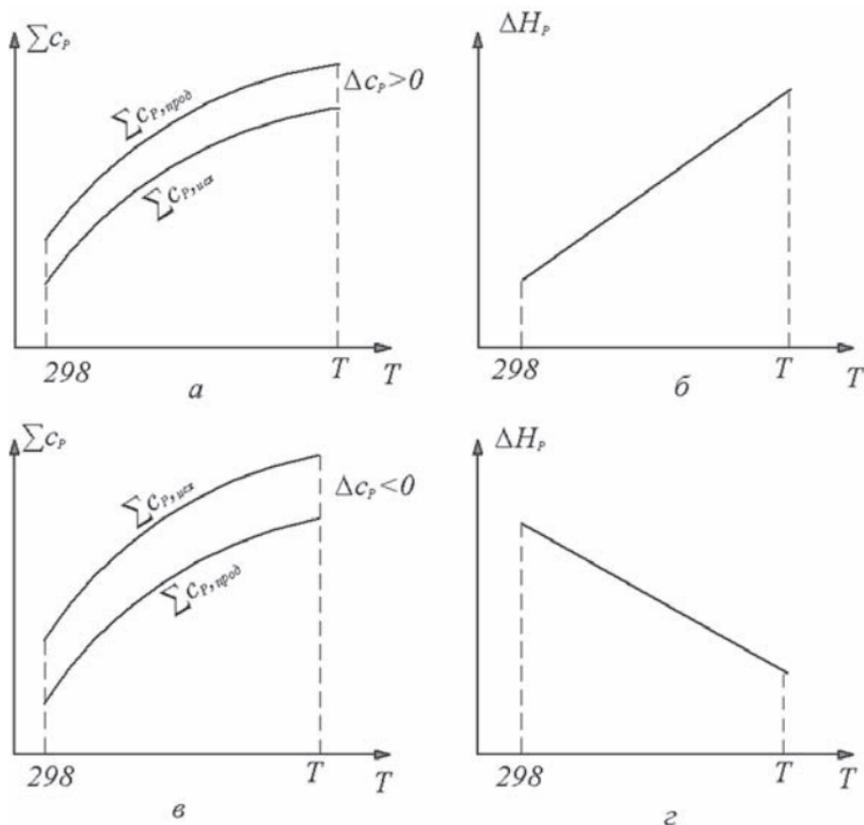


Рисунок 1.9

Зависимости теплоемкостей продуктов и реагентов (а, в) и соответствующих тепловых эффектов реакции (б, г) от температуры при условии $\Delta c_p = \text{const}$

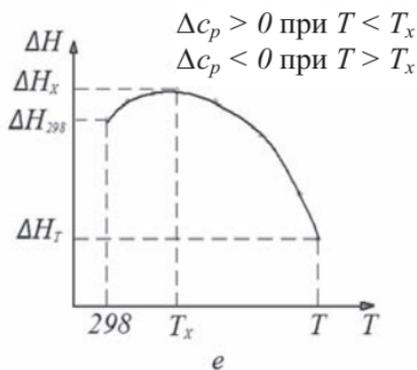
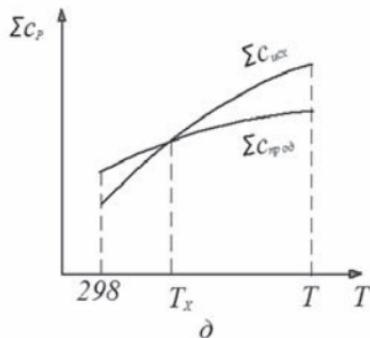
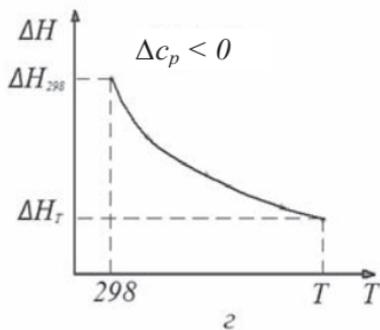
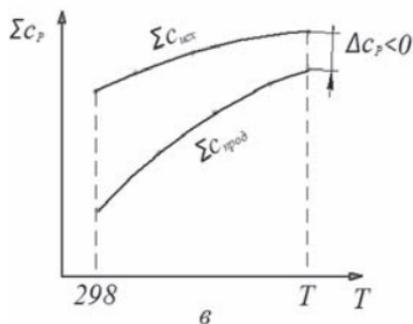
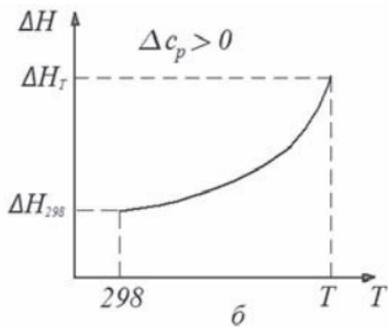
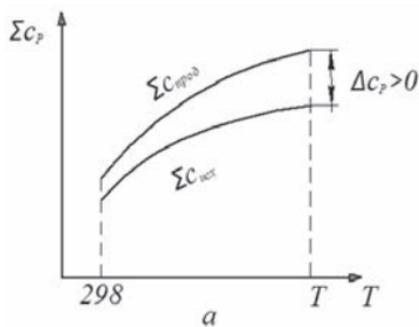


Рисунок 1.10
 Зависимости $\Delta H=f(T)$ (б, г, е) при условии $\Sigma c_{исх}=f(T)$
 и $\Sigma c_{прод}=f(T)$ (а, в, д) соответственно

Необходимо отметить, что в соотношениях (1.48) и (1.50) за стандартное принята температура 298 К и они справедливы, если в

заданном интервале температур каждый реагент сохраняет свое агрегатное состояние. В противном случае в расчет включаются энтальпии фазовых превращений (испарения, плавления и другие), а также теплоемкости в обоих агрегатных состояниях того вещества, которое претерпевает фазовое превращение.

На рисунке 1.10 приведены формы некоторых зависимостей $\Delta H_T = f(T)$ для различных соотношений $\sum c_{исх}$ и $\sum c_{прод}$ при разных температурах.

1.4.5. Изменение энтропии в различных процессах

1. Взаимная диффузия (смешение) двух идеальных газов. Если два газа находятся при одинаковом давлении и температуре, то изменение энтропии в процессе смешения определяется по уравнению

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad (1.51)$$

где $x_1 = \frac{V_1}{V_1+V_2}$ и $x_2 = \frac{V_2}{V_1+V_2}$ – мольные доли 1-го и 2-го компонента в смеси; n_1 и n_2 – количество молей 1-го и 2-го газа.

2. Фазовые превращения веществ. К фазовым превращениям первого рода относятся переходы: а) твердое тело \rightleftharpoons жидкость; б) жидкость \rightleftharpoons пар; в) твердое тело \rightleftharpoons пар; г) твердое тело (1) \rightleftharpoons твердое тело (2). Для этих процессов

$$\Delta S_{фп} = \frac{\Delta H_{фп}}{T_{фп}}, \quad (1.52)$$

где $\Delta H_{фп}$ – изменение энтальпии при фазовом переходе; $T_{фп}$ – температура фазового перехода.

3. Изменение энтропии в химической реакции в стандартных условиях.

Этот параметр можно вычислять исходя из справочных данных S^0 компонентов реакционной системы:

$$\Delta S^0 = \sum (n_j S^0)_{прод} - \sum (n_i S^0)_{исх}, \quad (1.53)$$

где $\sum (n_j S^0)_{исх}$ и $\sum (n_i S^0)_{прод}$ – суммы абсолютных энтропий в стандартных условиях исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов.

4. Изменение энтропии в химической реакции при температуре T .

С учетом зависимости $c_p = f(T)$ (уравнение 1.15) найдено выражение (1.54) для вычисления изменения энтропии химической реакции при температуре T . Если за стандартную температуру принята 298 К и в процессе изменения температуры от 298 К до T не происходит фазовое превращение какого-либо компонента реакционной системы, то

$$\Delta S_T = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \quad (1.54)$$

Методика вычисления параметров Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ приведена после уравнения 1.49.

1.4.6. Термодинамические функции и направление процессов

Взаимную связь термодинамических функций можно выразить с помощью следующей схемы, которая позволяет выразить одни функции через другие.

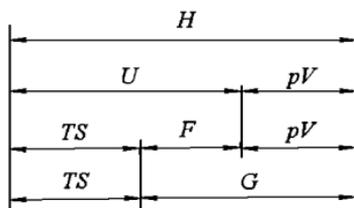


Рисунок 1.11

Взаимосвязь между термодинамическими функциями

Самопроизвольные процессы, протекающие в природе, имеют две движущие силы: первая – стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией путем выделения энергии ($\Delta U < 0$, $\Delta H < 0$); вторая – стремление системы перейти в наиболее вероятное состояние с максимально возможным в данных условиях степенью беспорядка ($\Delta S > 0$).

В реальных процессах происходит как изменение запаса энергии системы, так и степени беспорядка. Поэтому для определения направления процесса или о равновесии в системе судят по изменению свободных энергий ΔG и ΔF , так как они являются функциями, выступающими мерой полезной работы в термодинамических процессах и зависят от ΔH , ΔU и ΔS . В изобарных условиях вычисляют изменение *свободной энергии Гиббса* (ΔG), а в изохорных условиях – изменение *свободной энергии Гельмгольца* (ΔF) системы в процессе.

Их значения вычисляются по уравнениям 1.25.

Вычисление значения ΔG химических реакций в изобарно-изотермических условиях проводят следующим образом:

1. В стандартных условиях (ΔG_{298}^0), если стандартная температура 298 К:

1) по справочным данным $\Delta H_{\text{обр}}^0$ или $\Delta H_{\text{сгор}}^0$ компонентов по уравнениям 1.41 или 1.42 определяют величину ΔH_{298}^0 , а по данным S_{298}^0 компонентов по уравнению 1.53 вычисляют значение ΔS_{298}^0 ; затем по формуле

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 \quad (1.55)$$

находят значение ΔG_{298}^0 ;

2) по справочным данным *свободных энергий образования* ($\Delta G_{\text{обр}}^0$) компонентов в стандартных условиях вычисляют значение ΔG_{298}^0 по формуле:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum(n_j \Delta G_{\text{обр}}^0)_{\text{прод}} - \sum(n_i \Delta G_{\text{обр}}^0)_{\text{исх}}. \quad (1.56)$$

2. При заданной температуре (ΔG_T):

По уравнениям 1.48 или 1.50 определяют значение ΔH_T реакции, а по уравнению 1.54 – значение ΔS_T , затем по уравнению

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (1.57)$$

вычисляют величину ΔG_T .

Результаты расчетов могут дать 3 варианта изменения свободной энергии системы для предполагаемой реакции:

1) $\Delta G < 0$ – самопроизвольно идет прямая реакция;

2) $\Delta G > 0$ – прямая реакция невозможна, но самопроизвольно протекает обратная реакция;

3) $\Delta G = 0$ – система находится в состоянии равновесия.

В изохорно-изотермических условиях аналогичным образом вычисляют значения ΔF_{298}^0 и ΔF_T , заменив ΔH_{298}^0 на ΔU_{298}^0 и ΔH_T на ΔU_T .

В биологических объектах реакции с $\Delta G > 0$ называются *эндергоническими* реакциями, а реакции с $\Delta G < 0$ – *экзергоническими* реакциями. Естественно, экзергонические реакции в организме протекают самопроизвольно, а эндергонические реакции – лишь в условиях: а) подвода энергии из окружающей среды; б) *сопряжения* с другой экзергонической реакцией.

Например, синтез сахарозы в растениях из глюкозы и фруктозы не может идти самопроизвольно в стандартных условиях. Необходимо, чтобы она была сопряжена с другой реакцией. Такой реакцией является гидролиз аденозинтрифосфата (АТФ) с образованием аденозиндифосфата (АДФ) и фосфорной кислоты. Суммарная реакция является экзергоническим процессом и протекает самопроизвольно.

По такой схеме осуществляются многие эндергонические биохимические реакции в биологических объектах. Энергия, необходимая для их осуществления, обычно накапливается в химических связях эфиров фосфорной кислоты (АТФ, АДФ, 1,3-дифосфоглицери-

новой кислоты, аргининфосфатов и другие), выделяется при их гидролизе и используется в сопряженных реакциях.

1.4.7. Химический потенциал

Изменение свободной энергии системы происходит не только путем получения или отдачи энергии или совершения работы, но и в результате появления и исчезновения в ней вещества. Изменение количества вещества может происходить:

- 1) за счет обмена веществом между системой и внешней средой в открытых системах;
- 2) за счет протекания химической реакции внутри системы, когда исходные реагенты исчезают, а продукты реакции появляются;
- 3) при переходе вещества из одной фазы в другую в закрытых системах.

Изменение количества вещества приводит к изменению энергетических параметров системы, в частности, к изменению ее свободной энергии. Функция, которая определяет величину изменения свободной энергии при появлении или исчезновении в большом объеме системы 1 моля вещества, называется *молярным химическим потенциалом* (μ) этого вещества. Понятие «большой объем системы» означает, что состав системы практически не изменяется после появления или исчезновения одного моля компонента.

Это понятие было введено в 1875 году Дж. У. Гиббсом для описания равновесия в системах переменного состава.

В разных процессах химический потенциал выражается через изменение разных функций состояния:

- 1) в изобарно-изотермическом процессе

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{p, T, n/n_i}; \quad (1.58)$$

- 2) в изохорно-изотермическом процессе

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F_i}{\partial n_i} \right)_{V, T, n/n_i}, \quad (1.59)$$

где μ_i – *молярный химический потенциал* i -го вещества в системе; ∂n_i – изменение числа молей i -го вещества при постоянстве числа молей остальных веществ; ∂G_i – изменение свободной энергии Гиббса системы при изменении числа молей i -го вещества; ∂F_i – изменение свободной энергии Гельмгольца системы при изменении числа молей i -го вещества.

Как и любая термодинамическая функция, химический потенциал имеет свои особенности.

1. Он является функцией состояния, и значение его зависит от:
 – температуры;
 – давления (или объема);
 – концентрации (или парциального давления) компонентов;
 – наличия других компонентов, приводящих к различной интенсивности межмолекулярных взаимодействий.

2. Только в смеси идеальных газов μ не зависит ни от вида, ни от концентрации других компонентов и при постоянной температуре для 1 моля газа определяется соотношением

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \tilde{p}_i, \quad (1.60)$$

а для идеальных растворов

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln x_i, \quad (1.61)$$

где $\tilde{p}_i = \frac{p_i}{p_0}$ – относительное парциальное давление i -го компонента в газовой смеси при $p_0 = 1$ бар; x_i – мольная доля i -го компонента в растворе; μ^0 – химический потенциал i -го чистого компонента при 1 бар или при $x_i = 1$.

3. Как и другие функции состояния, μ является аддитивной величиной. Химический потенциал системы, состоящей из нескольких веществ, равен сумме химических потенциалов этих веществ:

$$G = \sum_i n_i \mu_i. \quad (1.62)$$

4. Суммарное изменение свободной энергии системы определяется как

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i - \sum n_j \mu_j, \quad (1.63)$$

где индекс i относится к появляющимся в системе компонентам, а индекс j – к исчезающим из системы веществам.

5. Появление в системе вещества приводит к возрастанию его химического потенциала, а исчезновение – к его уменьшению.

Самопроизвольный переход данного компонента возможен из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу, где он меньше, до выравнивания их значений в обеих фазах.

Согласно второму началу термодинамики, общим условием возможного самопроизвольного течения процесса служит неравенство

$$\sum \mu_i dx_i < 0, \quad (1.64)$$

а состояние равновесия отвечает равенству

$$\sum \mu_i dx_i = 0, \quad (1.65)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в системе.

Химический потенциал есть функция, используемая для определения направления и предела самопроизвольного перехода данного компонента из одной фазы в другую при фазовых превращениях, а также направления достижения равновесия в химических реакциях.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. КАТАЛИЗ

Химическая кинетика – это учение о скоростях химических реакций; о факторах, влияющих на эти скорости; о механизме химических реакций.

Формальная кинетика – это раздел химической кинетики, в котором рассматривается *количественное описание хода химической реакции во времени* при постоянной температуре в зависимости от концентрации реагирующих веществ. Знание *кинетических характеристик* химических реакций позволяет выявить их *механизмы* и находить пути для управления ими.

2.1. Основные понятия химической кинетики

1. *Исходные реагенты* – это вещества, вступающие в химическую реакцию.

2. *Продукты реакции* – это вещества, накапливающиеся в результате химической реакции.

3. *Промежуточные вещества* – химические соединения, появляющиеся и расходуемые в ходе химической реакции.

4. *Гомогенная химическая реакция* – процесс, протекающий в объеме одной фазы.

5. *Гетерогенная химическая реакция* – процесс, протекающий на поверхности раздела фаз.

6. *Гомогенно-гетерогенная реакция* – для суммарной реакции одна стадия протекает гомогенно, а другая стадия является гетерогенной.

7. *Скорость гомогенной химической реакции* – это количество вещества, вступившего в реакцию или образовавшегося в результате реакции в единицу времени в единице объема:

$$v = -\frac{dC_{\text{исх}}}{dt} \quad \text{или} \quad v = \frac{dC_{\text{прод}}}{dt}, \quad (2.1)$$

где v – скорость реакции, моль/(л·с); $dC_{\text{исх}}$ – изменение концентрации одного из реагентов за время dt ; $dC_{\text{прод}}$ – изменение концентрации одного из продуктов за время dt .

Скорость реакции можно найти из графика зависимости $C = f(t)$, которая называется *кинетической кривой* (рисунок 2.1). Для определения скорости реакции в данный момент времени необходимо провести касательную через точку на кинетической кривой, соответ-

ствующую этому времени, и найти тангенс угла наклона касательной с учетом масштаба координатных осей:

$$v_0 = \operatorname{tg}\alpha_0, \quad v_1 = \operatorname{tg}\alpha_1, \quad v_2 = \operatorname{tg}\alpha_2.$$

Например, если при определении v_0 касательная к кинетической кривой пересекает ось ординат на значении концентрации 0,2 моль/л, а ось абсцисс – на значении времени 50 с, то начальную скорость реакции определяют следующим образом:

$$v_0 = \operatorname{tg}\alpha_0 = 0,2 : 50 = 0,004 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

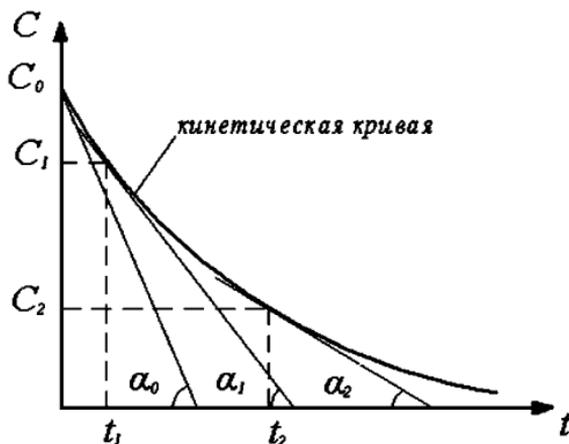
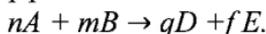


Рисунок 2.1

Кинетическая кривая расходования реагента в зависимости от времени

Часто в реакции участвуют несколько компонентов с разными стехиометрическими коэффициентами:



Для данной реакции скорости реакции, определенные по отдельным компонентам, связаны между собой соотношением:

$$-\frac{1}{n} \cdot \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{m} \cdot \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{q} \cdot \frac{dC_D}{dt} = \frac{1}{f} \cdot \frac{dC_E}{dt}. \quad (2.2)$$

Скорость реакции зависит от многих факторов – природы и концентрации реагентов, температуры, природы растворителя, катализатора и другие.

8. *Скорость гетерогенной химической реакции* – это количество вещества, прореагировавшего или образовавшегося за единицу времени на единице поверхности:

$$v = -\frac{1}{s} \cdot \frac{dn_{\text{исх}}}{dt} \quad \text{или} \quad v = \frac{1}{s} \cdot \frac{dn_{\text{прод}}}{dt}, \quad (2.3)$$

где v – скорость реакции, моль/(с·м²); s – площадь поверхности, на котором происходит химическая реакция, м²; $dn_{\text{исх}}$, $dn_{\text{прод}}$ – изменение количества молей одного из исходных реагентов или одного из продуктов реакции за время dt .

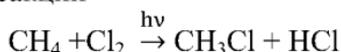
Для технических целей скорость реакции при гетерогенном катализе обычно относят не к площади поверхности катализатора, а к объему слоя катализатора или к массе катализатора в реакторе:

$$v = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{\text{исх}}}{dt} \quad \text{или} \quad v = -\frac{1}{m} \cdot \frac{dn_{\text{исх}}}{dt}, \quad (2.4)$$

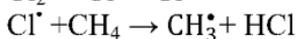
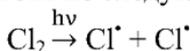
где V и m – объем и масса катализатора.

9. *Механизм реакции* – это совокупность элементарных стадий, из которых состоит суммарная химическая реакция.

Например, для реакции



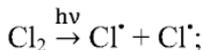
механизм реакции состоит из следующих *элементарных стадий*:



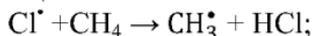
В механизме реакции всегда присутствует одна стадия, которая имеет наименьшую скорость по сравнению со всеми остальными стадиями и называется *лимитирующей стадией*. Скорость всей реакции определяется скоростью ее лимитирующей стадии. Поэтому знание механизма реакции и его лимитирующей стадии позволяет управлять скоростью химической реакции путем воздействия на параметры этой стадии.

10. *Молекулярность реакции* – это количество частиц, участвующих в элементарной стадии. Различают реакции:

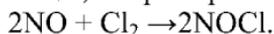
– *мономолекулярные* – в элементарной стадии претерпевает превращение одна частица:



– *бимолекулярные* – превращение происходит в результате столкновения двух частиц:



– *тримолекулярные* – в одновременном столкновении и превращении участвуют три частицы; например:



Реакции более высокой молекулярности не встречаются, так как вероятность одновременного результативного столкновения 4-х и более частиц близка нулю.

11. *Кинетические данные*. Они могут быть представлены в табличной форме или в графическом виде – в виде кинетических кривых (рисунок 2.1).

12. *Уравнение кинетической кривой*. Основной задачей формальной кинетики является вывод *математического уравнения*, описывающего экспериментально полученную кинетическую кривую. Оно может совершенно отличаться от кинетического уравнения.

13. *Кинетическое уравнение* устанавливает взаимосвязь скорости химической реакции с концентрациями реагирующих (исходных) веществ.

2.2. Влияние концентрации реагентов на скорость химической реакции

При постоянстве всех остальных параметров скорость является функцией концентрации реагирующих веществ. *Основной постулат химической кинетики (закон действия масс)* определяет, что: *скорость элементарной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов, взятых в степени, равной стехиометрическому коэффициенту соответствующего вещества в уравнении реакции* (К. Гульдберг, П. Вааге, 1867).

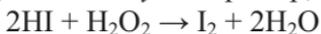
Например, для реакции $mA + nB \rightarrow qD$ кинетическое уравнение имеет вид:

$$v = kC_A^m C_B^n, \quad (2.5)$$

где C_A, C_B – концентрации веществ А и В, моль/л; m – *порядок реакции по веществу А*; n – *порядок реакции по веществу В*; k – константа скорости реакции. Сумма $(m + n)$ называется *общим порядком реакции* или просто *порядком реакции*.

При $C_A = C_B = 1$ моль/л и $v = k$. Следовательно, *константа скорости реакции* – это *удельная скорость* (т.е. она равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ, равной единице).

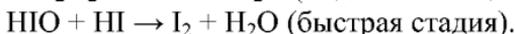
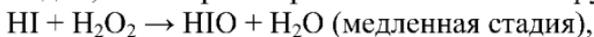
Часто сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции и общий порядок реакции не совпадают. Это говорит о том, что рассматриваемая реакция не является элементарным процессом, а протекает по *сложному механизму*. Например, в реакции



сумма стехиометрических коэффициентов реагентов равна трем, а сама реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$v = k \cdot C_{\text{HI}} C_{\text{H}_2\text{O}_2}.$$

Тщательное изучение механизма реакции показало, что она протекает в две стадии, из которых первая является лимитирующей:



Если установлен вид кинетического уравнения реакции, то исходя из него можно получить зависимости, которые связывают друг с другом *кинетические параметры реакции*: v – скорость реакции, k – константа скорости реакции, C_0 – начальная концентрация, t – время реакции, C_t – концентрация компонента реакции к моменту времени t , $\tau_{1/2}$ – время полупревращения *реагента*, $x = C_0 - C_t$ – изменение концентрации компонента реакции за время t . Для этого интегрируют кинетическое уравнение, приведенное в дифференциальной форме.

Например, если реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$-\frac{dc}{dt} = kC,$$

то интегрирование проводят следующим образом:

$$-\int_{C_0}^{C_t} \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt \quad \text{и} \quad \ln \frac{C_0}{C_t} = kt.$$

Полученное уравнение устанавливает взаимосвязь между четырьмя кинетическими параметрами. Из него можно получить зависимости, в которых фигурируют и другие кинетические параметры:

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - x} = kt \quad \text{и} \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Подобные соотношения для реакций различного порядка приведены в таблице 2.1.

2.3. Методы определения порядка реакции

Известны *дифференциальный* и *интегральный* методы определения порядка реакции.

2.3.1. Дифференциальные методы

Этот метод основан на анализе дифференциального уравнения реакции. Например, для реакции



дифференциальное уравнение имеет следующий вид:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^m C_B^n. \quad (2.6)$$

Таблица 2.1 Соотношения для определения констант и времени полупревращения в реакциях различного порядка

Порядок реакции	Дифференциальное уравнение	Константа скорости, k	Время полупревращения, $\tau_{1/2}$	Размерность константы скорости, k
0	$-\frac{dC}{dt} = k$	$\frac{C_0 - C}{t}$	$\frac{C_0}{2k}$	$\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$
1	$-\frac{dC}{dt} = kC$	$\frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$	$\frac{\ln 2}{k}$	$\frac{1}{\text{С}}$
2	Тип I $-\frac{dC}{dt} = k \cdot C^2$	$\frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	$\frac{1}{kC_0}$	$\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}}$
	Тип II* $-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A \cdot C_B$	$\frac{a \ln \frac{C_A \cdot C_{B,0}}{C_B \cdot C_{A,0}}}{t(bC_{A,0} - aC_{B,0})}$	$\frac{a}{k(aC_{B,0} - bC_{A,0})} \ln \left(2 - \frac{bC_{A,0}}{aC_{B,0}} \right)$	$\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{С}}$
3	Тип I $-\frac{dC}{dt} = kC^3$	$\frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right)$	$\frac{3}{2kC_0^2}$	$\frac{\text{Л}^2}{\text{МОЛЬ}^2 \cdot \text{С}}$

* – для реакции $aA + bB \rightarrow qD$.

1. Метод измерения скоростей при различной глубине превращения.

Сначала проводят опыт при условии $C_B \gg C_A$. Получают кинетическую кривую $C_A = f(t)$. По тангенсу углов касательных к кинетической кривой в разных точках находят значения скорости реакции v_i при разных концентрациях $C_{A,i}$ (рисунок 2.2).

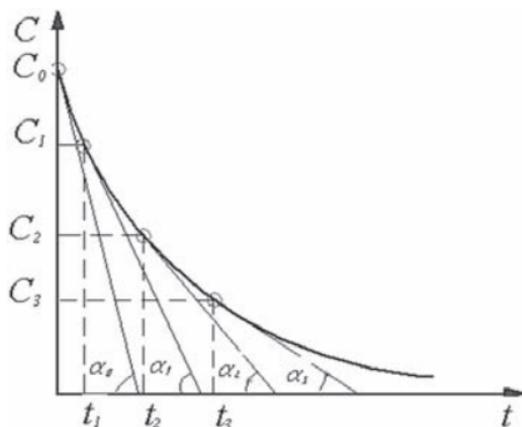


Рисунок 2.2

Определение скорости реакции при различных глубинах превращения

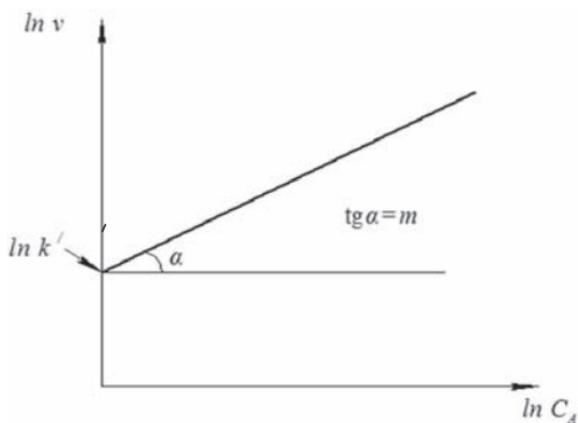


Рисунок 2.3

Определение порядка реакции по веществу A

При этом можно считать, что изменяется концентрация только вещества A, а концентрация вещества B сохраняется практически по-

стоянной («метод избыточных концентраций»). Тогда уравнение (2.6) приводится к виду:

$$v = k' C_A^m, \quad (2.7)$$

где $k' = k C_B^n$ – величина постоянная. После логарифмирования уравнения (2.7) получаем

$$\ln v_i = \ln k' + m \ln C_{A,i}. \quad (2.8)$$

График зависимости $\ln v_i = f(\ln C_{A,i})$ имеет вид прямой линии, не проходящей через начала координат. По тангенсу угла наклона полученной прямой находят значение m (рисунок 2.3).

Затем проводят второй опыт при условии $C_A \gg C_B$ и аналогичным образом по зависимости

$$\ln v_j = \ln k'' + n \ln C_{B,j} \quad (2.9)$$

находят порядок реакции n по веществу B . В уравнении (2.9) $k'' = k C_A^m$ – величина постоянная.

Общий порядок реакции определяется как $(m + n)$.

Достоинство метода – простота и возможность определения *дробных значений* порядка реакций. Недостаток – большая погрешность в определении значений v_i в разных точках кинетической кривой.

2. Метод начальных скоростей.

В этом случае также используют «метод избыточных концентраций».

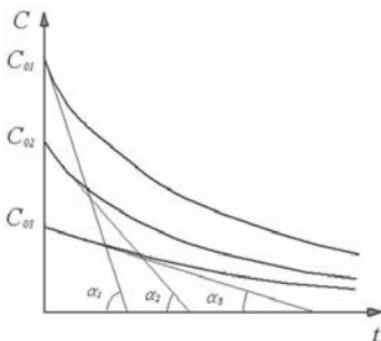


Рисунок 2.4

Определение начальных скоростей реакции при различных начальных концентрациях реагента

Сначала, соблюдая условие $C_{0,B} \gg C_{0,A}$, проводят ряд опытов при разных начальных концентрациях $C_{0,A}$ (начальная концентрация

$C_{0,B}$ во всех опытах одинакова). Определяют начальные скорости $v_{0,i}$ в этих опытах по значениям $\operatorname{tg} \alpha_i$ (рисунок 2.4).

Логарифмическая зависимость начальной скорости от начальной концентрации A имеет следующий вид:

$$\ln v_{0,i} = \ln k' + m \ln C_{0,A}. \quad (2.10)$$

Строят зависимость $\ln v_{0,i} = f(\ln C_{0,A})$ и по тангенсу угла наклона прямой относительно оси абсцисс находят порядок реакции m по веществу A . Все действия выполняются как на рисунке 2.3.

Повторяют опыты в избытке вещества A ($C_{0,A} \gg C_{0,B}$) при различных начальных концентрациях B . Таким же образом из зависимости

$$\ln v_{0,j} = \ln k'' + n \ln C_{0,B} \quad (2.11)$$

графическим методом находят порядок реакции n по веществу B .

2.3.2. Интегральные методы

Интегральный метод базируется на использовании интегральных уравнений, описывающих кинетику реакций нулевого, первого, второго и третьего порядков. Существует несколько интегральных методов.

1. Метод подстановки.

По опытным данным рассчитывают константы скорости реакции по уравнениям нулевого, 1-го, 2-го и 3-го порядков при различных глубинах превращения реагента (таблица 2.1). Можно считать, что кинетическое уравнение описывает процесс, если полученные значения k колеблются около какой-то средней величины в пределах ошибки измерения.

2. Графический метод.

По опытным данным строят графики в соответствующих координатах:

- для реакции нулевого порядка $C = f(t)$;
- для реакции первого порядка $\ln \frac{C_0}{C_t} = f(t)$;
- для реакции второго порядка (тип 1) $\frac{1}{C_t} = f(t)$;
- для реакции второго порядка (тип 2) $\ln \frac{C_A}{C_B} = f(t)$.

График зависимости, построенный по экспериментальным данным в соответствующих координатах, при правильном предположении о порядке реакции будет выражаться прямой линией. В против-

ном случае наблюдается отклонение от линейности. Например, если скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка, то на графике $\ln \frac{C_0}{C_t} = f(t)$ экспериментальные точки будут лежать на одной прямой линии. В противном случае будет наблюдаться отклонение от прямой. Как правило, явное отклонение начинается после 50 %-ного превращения реагента, по изменению концентрации которого определяют скорость реакции (рисунок 2.5).

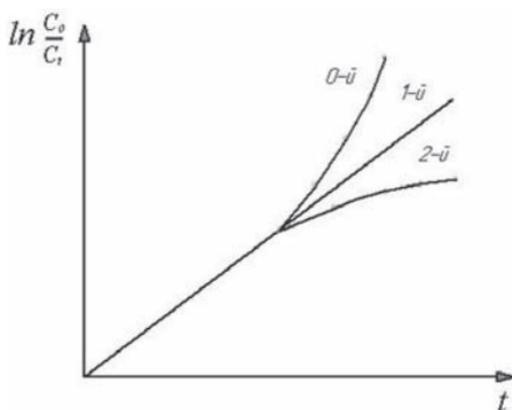


Рисунок 2.5

Зависимости $\ln \frac{C_0}{C_t}$ от времени для реакций нулевого, первого и второго порядка

3. Определение порядка реакции по периоду полупревращения.

Значение порядка реакции n можно вычислить по результатам измерений периодов полупревращений, определенных при двух разных значениях начальных концентраций реагента:

$$n = 1 + \frac{\ln \frac{\tau_{1/2}^I}{\tau_{1/2}^{II}}}{\ln \frac{C_0^I}{C_0^{II}}}, \quad (2.12)$$

где $\tau_{1/2}^I$ и $\tau_{1/2}^{II}$ — периоды полупревращения реагента при его начальных концентрациях C_0^I и C_0^{II} .

Значение n можно найти и графическим путем исходя из зависимости. Как видно из таблицы 2.1, значение $\tau_{1/2}$ зависит от начальной концентрации реагента. Эта зависимость может быть выражена следующим соотношением:

$$\ln \tau_{1/2} = \text{const} - (n - 1) \ln C_0. \quad (2.13)$$

Для определения порядка реакции n строят график зависимости $\ln \tau_{1/2} = f(\ln C_0)$, из которой находят значение $\operatorname{tg} \alpha = -(n - 1)$. Откуда $n = (1 - \operatorname{tg} \alpha)$ (рисунок 2.6).

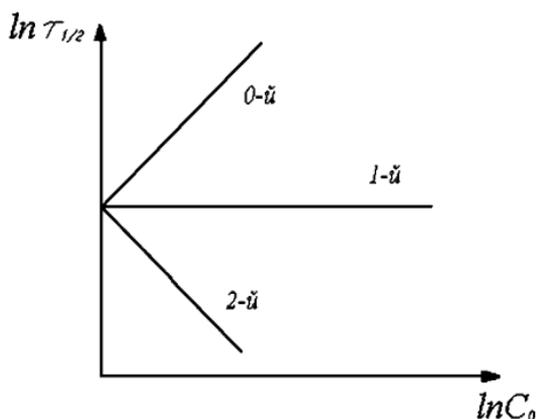


Рисунок 2.6

Определение порядка реакции по зависимости периода полупревращения от начальной концентрации реагента для простых необратимых реакций

2.4. Кинетика сложных реакций

Сложными называются такие реакции, при которых в системе происходит не одна, а несколько (минимум две) реакций с участием одних и тех же реагирующих веществ. При изучении их применяется принцип независимости: *если в системе одновременно происходят несколько реакций, то каждая подчиняется закону действия масс и протекает независимо от других реакций*.

К таким реакциям относятся *обратимые, параллельные и последовательные* реакции. Принцип независимости не применим к *сопряженным* реакциям, которые также являются сложными реакциями.

Основными признаками сложных реакций являются:

- 1) зависимость состава продуктов от начальных концентраций, времени реакции, температуры и т.д.;
- 2) порядок реакции может быть дробным и даже отрицательным;
- 3) порядок реакции и сумма стехиометрических коэффициентов могут различаться;

4) небольшие добавки других веществ могут ускорить или замедлить реакцию;

5) на скорость реакции могут влиять материал и размеры реактора;

6) в широком интервале температур энергия активации реакции может быть положительной, переменной и даже отрицательной;

7) в некоторых случаях при незначительном изменении условий происходит сильное изменение скорости (взрыв или остановка реакции).

Обратимые реакции. Рассмотрим простейшую обратимую реакцию



у которой оба направления описываются кинетическими уравнениями первого порядка. Пусть $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ – начальные концентрации компонентов, получаемые при произвольном их смешении. Если принять $x = C_{0,A} - C_A$, то в любой момент времени $C_A = C_{0,A} - x$ и $C_B = C_{0,B} + x$.

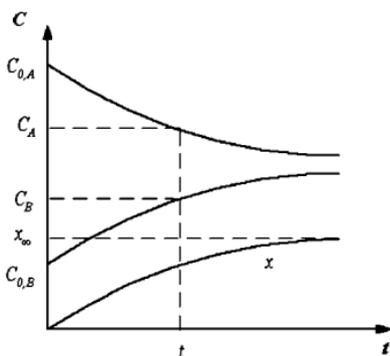


Рисунок 2.7

Кинетические кривые обратимой реакции

Общая скорость реакции $\frac{dx}{dt}$ определяется как разность скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{dx}{dt} = k_{\text{пр}}(C_{0,A} - x) - k_{\text{обр}}(C_{0,B} + x). \quad (2.14)$$

Преобразуя (2.14), получаем дифференциальную форму кинетического уравнения обратимой реакции

$$\frac{dx}{dt} = (k_{\text{пр}} + k_{\text{обр}}) \left(\frac{k_{\text{пр}} C_{0,A} - k_{\text{обр}} C_{0,B}}{k_{\text{пр}} + k_{\text{обр}}} - x \right). \quad (2.15)$$

После достижения состояния равновесия $\frac{dx}{dt} = 0$. При этом (2.15) принимает следующий вид:

$$x_{\infty} = \frac{k_{\text{пр}}C_{0,A} - k_{\text{обр}}C_{0,B}}{k_{\text{пр}} + k_{\text{обр}}},$$

где x_{∞} – изменение концентрации A при переходе с начального момента реакции до момента достижения равновесия (рисунок 2.7).

Интегрирование (2.14) при условии $x = 0$ при $t = 0$ приводит к интегральной форме кинетического уравнения обратимой реакции:

$$\ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = (k_{\text{пр}} + k_{\text{обр}})t. \quad (2.16)$$

Важным параметром обратимых реакций является *время релаксации* – время перехода системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние при изменении какого-либо параметра. Для обратимой реакции 1-го порядка оно определяется из следующего соотношения:

$$\tau_p = \frac{1}{k_{\text{пр}} + k_{\text{обр}}}. \quad (2.17)$$

Время релаксации для различных обратимых реакций находится в интервале от 10^{-18} с до 10^6 лет.

В случае обратимых реакций более высокого порядка принцип математической обработки кинетических параметров остается таким же, но получаемые формулы имеют более сложный вид.

Параллельные реакции. В параллельных реакциях одно и то же вещество (или вещества) одновременно участвуют в двух или более реакциях, образуя различные продукты.

В простейшем случае двух параллельных реакций первого порядка схема реакции имеет следующий вид:



Кинетические кривые данной реакции при $k_1 > k_2$ приведены на рисунке 2.8.

Дифференциальная форма кинетического уравнения

$$- \frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2)C_A, \quad (2.18)$$

интегрирование которого при условии $C_A = C_0$ при $t = 0$ приводит к зависимости

$$(k_1 + k_2)t = \ln \frac{C_0}{C_A}, \quad (2.19)$$

где C_A – концентрация реагента A в момент времени t ; k_1 и k_2 – константы скорости параллельных реакций.

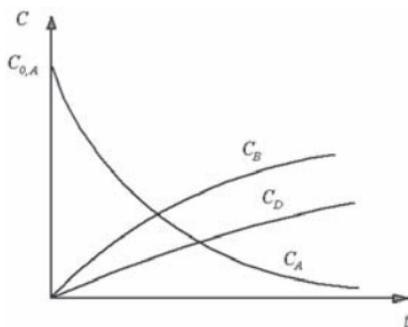


Рисунок 2.8

Кинетические кривые для двух параллельных реакций

Для определения констант k_1 и k_2 наряду с (2.19) используют соотношение

$$\frac{C_B}{C_D} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (2.20)$$

где C_B и C_D – концентрации образующихся продуктов параллельных реакций.

Последовательные (консекутивные) реакции. В последовательных реакциях каждый продукт, образованный в предыдущей реакции, претерпевает превращение в последующей стадии реакции.

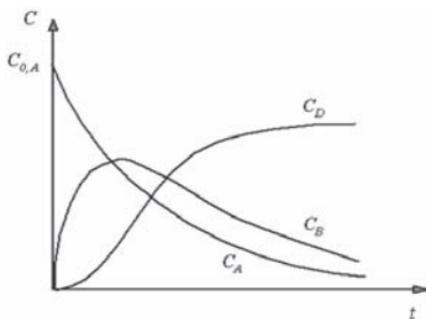
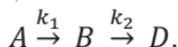


Рисунок 2.9

Кинетические кривые для последовательной реакции, состоящей из двух стадий

Стадия реакции, константа скорости которой намного меньше, чем остальных стадий, называется *лимитирующей*. Скорость этой стадии определяет скорость всего процесса (раздел 2.1).

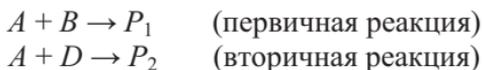
Кинетические уравнения отдельных стадий реакции имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= k_1 C_A; \\ -\frac{dC_B}{dt} &= k_1 C_A - k_2 C_B; \\ \frac{dC_D}{dt} &= k_2 C_B. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Характерные кинетические кривые последовательной двухстадийной реакции приведены на рисунке 2.9.

Математическая обработка системы уравнений 2.21 с целью получения интегральных выражений достаточно сложна и не рассматривается в данном курсе.

Сопряженные реакции. Сопряженными называются две реакции, когда одна из них может протекать только совместно с другой. В общем виде их можно записать так:



В данной схеме в отсутствие первичной реакции вторичная реакция не происходит. В сопряженных реакциях исходными реагентами являются, по меньшей мере, три вещества. Вещество A , участвующее в обеих реакциях, называется *актором*. Вещество B , участие которого в первичной реакции индуцирует вторичный процесс, называют *индуктором*, а второй участник вторичной реакции (вещество D) – *акцептором*.

Сопряженные реакции отличаются от каталитических реакций тем, что индуктор в ходе реакции постепенно расходуется. В каталитических же реакциях промежуточные соединения или комплексы разрушаются с регенерацией катализатора (раздел 2.6).

Важной характеристикой сопряженной реакции является *коэффициент индукции* – отношение количества прореагировавшего акцептора и индуктора (I):

$$I = \frac{C_{0,D} - C_D}{C_{0,B} - C_B}, \quad (2.22)$$

где $C_{0,D}$ и $C_{0,B}$ – начальные концентрации акцептора и индуктора, C_D и C_B – концентрации их к моменту времени t после начала реакции.

В сопряженных реакциях для вторичной реакции $\Delta G_2 > 0$. Следовательно, чтобы она шла, необходимо совершить работу, которую выполняет первичная реакция ($\Delta G_1 < 0$). Сопряженная реакция реализуется при соблюдении условия $(\Delta G_1 + \Delta G_2) < 0$. Подобные реакции

имеют большое значение в биохимии. Например, для реакции синтеза АТФ $\Delta G > 0$ (вторичная реакция), и она происходит только как сопряженная реакция с процессами окисления питательных веществ ($\Delta G < 0$) (первичные реакции). В то же время, для синтеза в организме белков и нуклеиновых кислот ($\Delta G > 0$) (вторичная реакция) и она происходит только в сопряжении с реакцией гидролиза АТФ ($\Delta G < 0$).

Из-за сложности математическое описание кинетики сопряженных реакций в данном курсе не рассматривается.

2.5. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость большинства химических реакций с увеличением температуры возрастает. Наиболее простое соотношение между температурой и скоростью определяется *правилом Вант-Гоффа*: при повышении температуры на 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2...4 раза.

Математическая форма записи данного правила:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}}, \quad (2.23)$$

где v_1 и v_2 – скорости реакции при температурах t_1^0 и t_2^0 ; γ – температурный коэффициент реакции (*коэффициент Вант-Гоффа*, $\gamma = 2...4$).

Аналогичное выражение можно написать и для константы скорости реакции:

$$\frac{k_2}{k_1} = \gamma^{\frac{t_2^0 - t_1^0}{10}}. \quad (2.24)$$

Более точная зависимость константы скорости реакции от температуры описывается *уравнением Аррениуса*:

$$k = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (2.25)$$

где k – константа скорости реакции при температуре T ; R – универсальная газовая постоянная; A – предэкспоненциальный множитель; ΔE – энергия активации реакции.

Физический смысл A и ΔE выясняется при рассмотрении *теории активных столкновений* (С. Аррениус). Согласно этой теории в бимолекулярном химическом процессе не каждое столкновение молекул приводит к образованию продукта. Реакция происходит только при столкновении молекул, энергия которых превышает некоторое пороговое значение $E_{\text{ср}}^*$.

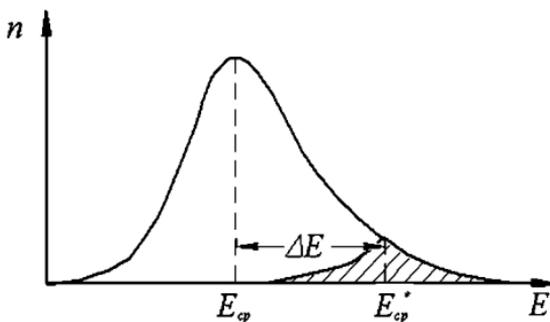


Рисунок 2.10

Распределение молекул системы по энергиям

Если число молекул в системе N_0 , то число молекул с энергией $E \geq E_{cp}^*$ определяется уравнением Максвелла – Больцмана:

$$N^* = N_0 e^{-\frac{E_{cp}^*}{RT}}, \quad (2.26)$$

где N^* – число молекул с энергией $E \geq E_{cp}^*$; E_{cp}^* – пороговый уровень энергии молекул, приводящий при столкновении к химическому превращению; N_0 – общее число молекул в системе.

Молекула, с энергией $E > E_{cp}^*$ сталкиваясь с другой молекулой, у которой энергия немного ниже порогового значения E_{cp}^* , также может дать продукт реакции (заштрихованная область рисунка 2.10). Поэтому число молекул, участвующих в химическом превращении $N_{хп}$ будет в два раза больше, чем молекул, имеющих энергию $E \geq E_{cp}^*$:

$$N_{хп} = 2N_0 e^{-\frac{E_{cp}^*}{RT}}. \quad (2.27)$$

Число молекул N , имеющих энергию $E \geq E_{cp}$, тоже определяется соотношением, аналогичным (2.26):

$$N = N_0 e^{-\frac{E_{cp}}{RT}},$$

где E_{cp} – средняя энергия всех молекул в системе. Если принять допущение $N_0 = 2N$, то:

$$N_0 = 2N_0 e^{-\frac{E_{cp}}{RT}}. \quad (2.28)$$

Поделив уравнение (2.27) на уравнение (2.28), находим:

$$\frac{N_{хп}}{N_0} = e^{-\frac{E_{cp}^* - E_{cp}}{RT}}$$

или

$$N_{хп} = N_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (2.29)$$

где $\Delta E = E_{\text{cp}}^* - E_{\text{cp}}$ имеет смысл энергии, которую необходимо дополнительно сообщить системе для того, чтобы все молекулы перенесли химическое превращение.

Деление обеих частей уравнения (2.29) на произведение $N_A V t$ дает выражение для скорости химической реакции:

$$v = v_{\text{max}} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}}, \quad (2.30)$$

где N_A – число Авогадро; V – объем реакционной системы; t – время реакции; v – скорость реакции при данной температуре T ; v_{max} – максимально возможная скорость данной реакции, которая достигается при $T \rightarrow \infty$, то есть когда каждое столкновение молекул является результативным. Замена скорости реакции на константу скорости реакции и v_{max} на A приводит к уравнению Аррениуса 2.25.

Сопоставление уравнений (2.25) и (2.30) позволяет раскрыть физический смысл параметров A и ΔE .

Предэкспоненциальный множитель (A) – это максимально возможная константа скорости реакции, которая достигается в том случае, если каждое столкновение молекул является результативным. Для мономолекулярных реакций значение его находится в интервале частоты колебания атомов в молекуле – $10^{12} \dots 10^{17} \text{ с}^{-1}$, а для бимолекулярных – в интервале частоты эффективных столкновений частиц – $10^3 \dots 10^{10} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$.

Энергия активации (ΔE) – это та дополнительная энергия, которую необходимо сообщить реакционной системе, чтобы все исходные реагенты превратились в продукты реакции.

Энергию активации обычно относят к 1 молью одного из реагентов или к 1 молью одного из продуктов реакции. Для различных реакций она меняется в пределах $50 \dots 200 \text{ кДж/моль}$. Значение ΔE реакции определяют графическим методом из зависимости $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ как $\Delta E = R \cdot \text{tg } \alpha$, где α – угол наклона прямой зависимости относительно оси абсцисс.

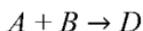
Если определить экспериментально константы скорости k_1 и k_2 для данной реакции при двух разных температурах T_1 и T_2 , то энергию активации можно оценить по формуле:

$$\Delta E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (2.31)$$

Формула (2.31) позволяет вычислить константу скорости реакции при любой другой температуре, если для нее известны энергия активации и константа скорости при данной температуре.

Для наглядного изображения изменения энергетических параметров системы в ходе реакции, используют *энергетическую диаграмму химической реакции* (рисунок 2.11).

На этих диаграммах по оси абсцисс отложена условная координата, которая называется *путь реакции*. Она имеет определенный физический смысл для каждой конкретной реакции. Например, для реакции



упрощенно можно представить, что на начальном участке оси абсцисс находятся исходные реагенты A и B , на середине – переходное состояние (активированный комплекс) $A...B$, в конце – продукт реакции D . По оси ординат отложена средняя энергия соответствующих частиц в системе.

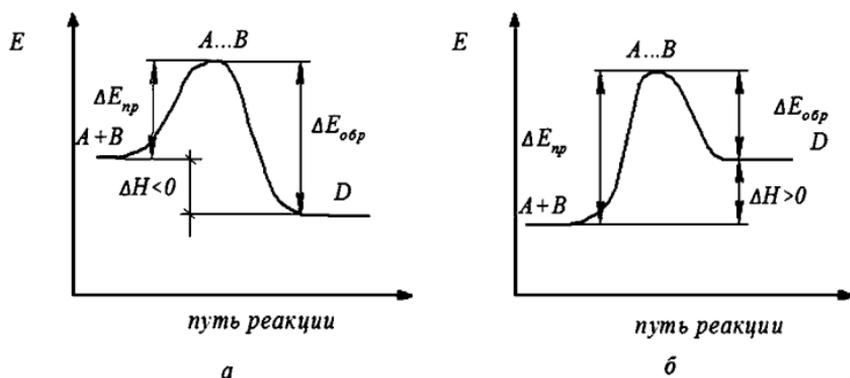


Рисунок 2.11

Энергетические диаграммы экзотермической (а) и эндотермической (б) реакций

2.6. Катализ в химических реакциях

Одним из наиболее распространенных способов регулирования скоростей реакций является применение катализаторов.

Катализаторы – это вещества, которые активно участвуют в промежуточных стадиях реакции, изменяют скорость суммарного процесса, но в продуктах реакции обнаруживаются в неизменном состоянии.

Катализ – это изменение скорости реакции под действием особых веществ, называемых катализаторами. Такие реакции называются *каталитическими реакциями*.

Существует два подхода к классификации каталитических реакций.

1. По наличию границы раздела фаз:

– *гомогенный катализ*, когда реагенты, катализатор и продукты реакции находятся в объеме одной фазы;

– *гетерогенный катализ*, когда катализатор и реагирующие вещества с продуктами реакции находятся в различных фазах (часто катализатор образует твердую фазу, а реагенты и продукты находятся в жидкой или газовой фазе).

2. По характеру изменения скорости реакции:

– *положительный катализ*, при котором катализатор увеличивает скорость реакции;

– *отрицательный катализ (ингибирование)*, при котором катализатор (*ингибитор*) замедляет скорость реакции;

– *автокатализ*, когда роль катализатора играет продукт реакции; например, при гидролизе сложного эфира



ион водорода, от образующейся в результате диссоциации уксусной кислоты, начинает играть роль катализатора реакции гидролиза. Поэтому сначала медленно протекающая реакция со временем имеет все более увеличивающуюся скорость. Характерная кинетическая кривая автокаталитической реакции приведена на рисунке 2.12.

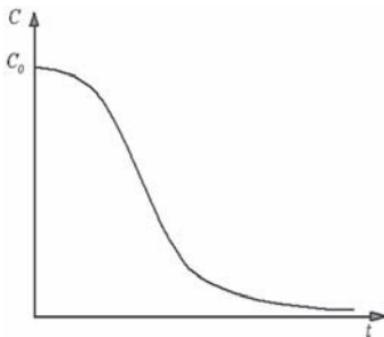
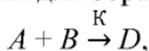


Рисунок 2.12

Кинетическая кривая автокаталитической реакции.

Для объяснения механизма каталитических реакций предложена *теория промежуточных соединений*. Согласно этой теории, при положительном катализе сначала с большой скоростью образуется промежуточное соединение из катализатора (К) и одного из реагентов А.

В молекуле A , которая входит в состав комплекса AK , происходят значительные изменения в электронных плотностях химических связей. Таким образом, молекула A предварительно подготавливается к взаимодействию с молекулой B и уже требуется значительно меньшее значение энергии столкновения для образования вещества D :

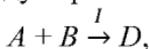


1) $A + K \rightleftharpoons AK$ (очень быстро),

2) $AK + B \rightarrow D + K$ (быстро).

Из рисунка 2.13а видно, что энергия активации некаталитического процесса намного больше, чем энергия активации каталитического превращения. Таким образом, при положительном катализе роль катализатора заключается в уменьшении энергии активации реакции ($\Delta E > \Delta E_{\text{кат}}$).

В реакциях ингибирования ингибитор (I) с высокой скоростью образует прочное промежуточное соединение (AI), которое очень медленно превращается в продукт реакции:



1) $A + I \rightleftharpoons AI$ (очень быстро),

2) $AI + B \rightarrow D + I$ (очень медленно).

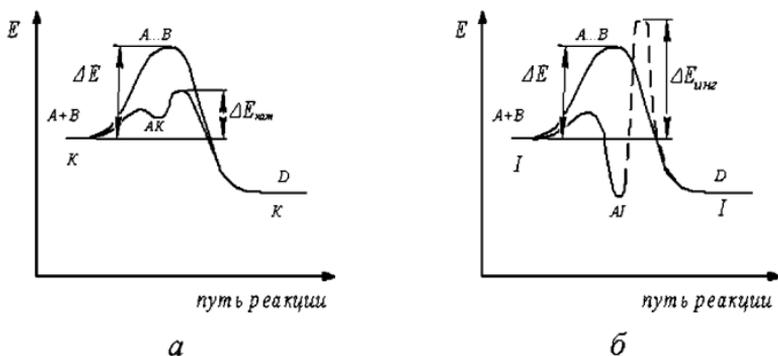


Рисунок 2.13

Энергетические диаграммы каталитической (а) и ингибированной (б) реакций

Из рисунка 2.13б видно, что первая стадия ингибирования по сравнению с неингибированным процессом имеет более низкую энергию активации. В то же время энергии активации второй стадии ингибирования намного больше, чем неингибированной реакции. Следовательно, в ингибированных реакциях роль ингибитора заключается в увеличении энергии активации реакции ($\Delta E < \Delta E_{\text{инг}}$).

2.7. Особенности гетерогенного катализа

Гетерогенный катализ отличается от гомогенного катализа тем, что он происходит на межфазной поверхности в мономолекулярном слое. На практике гетерогенный катализ реализуется в двух вариантах:

- 1) катализатор образует твердую фазу, а реагенты и продукты – в паровой фазе;
- 2) катализатор находится в твердой фазе, а реагенты и продукты реакции – в жидкой фазе.

В гетерогенном катализе роль катализатора играет не отдельная молекула или ион поверхности, а их агрегаты.

Для объяснения механизма гетерогенного катализа были предложены несколько теорий. Согласно теории *активных центров* Г. Тейлора, активные агрегаты возникают в тех местах на поверхности катализатора, где атомы, молекулы или ионы на поверхности слабее связаны с кристаллической решеткой. Тогда на этом участке концентрируется значительная свободная поверхностная энергия. Предполагается, что такие участки составляют всего 0,1 % от всей поверхности катализатора.

Мультиплетная теория катализа А. А. Баландина предполагает, что:

- 1) активный центр представляет собой совокупность определенного числа адсорбционных центров на поверхности катализатора;
- 2) совокупность адсорбционных центров активного центра геометрически соответствует строению молекулы реагента;
- 3) при взаимодействии молекулы реагента с активным центром поверхности в ней происходит перераспределение электронных плотностей, приводящее к образованию продукта реакции.

Теория *каталитически активных ансамблей* Н. И. Кобозева предполагает, что на поверхности активные центры представляют аморфную структуру из 2...4-х атомов металлов, которые не входят в кристаллическую решетку твердой фазы катализатора.

Гетерогенный катализ можно разделить на 5 стадий:

- 1) транспорт реагирующих веществ на поверхность твердого катализатора (диффузия);
- 2) адсорбция (раздел 6.3) реагирующих веществ на поверхности катализатора;
- 3) реакция на поверхности;
- 4) десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора;
- 5) транспорт продуктов реакции в объем реакционной системы.

Стадии 1, 5 называются *диффузионными*, а стадии 2, 3, 4 – *кинетическими*. Как правило, при невысоких температурах кинетические стадии являются лимитирующими. Характерными признаками этого являются: а) любой порядок реакции; б) значительная зависимость скорости реакции от температуры; в) зависимость скорости реакции от величины поверхности катализатора; г) независимость скорости реакции от условий, влияющих на диффузию (от разности концентраций, плотностей и давления в различных частях системы).

С повышением температуры, лимитирующими становятся диффузионные стадии гетерогенного катализа. Характерные признаки лимитирования гетерогенного катализа диффузионными стадиями: а) первый порядок реакции; б) слабое влияние температуры на скорость реакции; в) зависимость скорости реакции от площади поверхности катализатора; г) существенное влияние условий на скорость реакции, от которых зависит процесс диффузии.

2.8. Ферментативный катализ

Ферменты (от лат. *fermentum* – закваска) – катализаторы биологического происхождения, вещества, ускоряющие химические реакции, необходимые для жизнедеятельности биологических систем. Распространенность ферментативных реакций в биологических системах объясняется двумя причинами. *Во-первых*, в качестве источника энергии и строительного материала организм получает из окружающей среды химически довольно устойчивые соединения. Они должны в мягких условиях принимать участие в биохимических реакциях. Для осуществления этого в ходе эволюции природа создала высокоэффективные катализаторы – ферменты. *Во-вторых*, любому организму при повышении его физиологической активности требуется ускорение биохимических реакций и, наоборот, при понижении активности – замедление тех же реакций. Наиболее эффективным механизмом регуляции является воздействие на молекулу фермента, приводящее к изменению его активности. Таким образом, ферменты осуществляют превращения веществ в организме, направляя и регулируя тем самым обмен веществ в нем.

2.8.1. Особенности ферментативного катализа

Ферменты также находят широкое применение в пищевой и легкой промышленности. По химической природе они представляют собой молекулу глобулярного белка.

Ферментативный катализ (биокатализ) – это ускорение химических реакций в биологических системах специальными белками – ферментами. В основе ферментативного катализа лежат те же химические закономерности, что и у обычного химического катализа, используемого в химическом производстве. Вместе с тем ферментативный катализ имеет свои особенности.

1. *Более высокая активность* по сравнению с химическими катализаторами (увеличение скорости в 10^{10} – 10^{13} раз). Это происходит потому, что ферментативные реакции на всех стадиях имеют очень низкие энергии активации $\Delta E > \Delta E_{\text{кат}} > \Delta E_{\text{ф}}$ (рисунок 2.14). Например, энергии активации гидролиза мочевины при кислотном катализе и при катализе уреазой, соответственно, равны 103 и 28 кДж/моль.

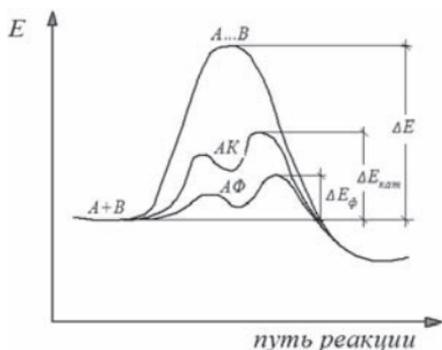


Рисунок 2.14

Энергетические диаграммы некаталитической, каталитической и ферментативной реакции

Как следствие, константа скорости кислотного гидролиза равна $7,4 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с) при 62 °С, а для гидролиза в присутствии фермента уреазы – $5,0 \cdot 10^6$ л/(моль·с) при 21 °С, то есть как катализатор фермент примерно в 10^{13} раз эффективнее, чем ион водорода.

2. Большинство ферментов отличаются *специфичностью* действия, так что практически каждая реакция превращения исходного реагента (*субстрата*) в продукт осуществляется специальным ферментом. Различают следующие виды специфичности ферментов:

1) *абсолютная специфичность*, когда фермент катализирует превращение только конкретно одного вещества (например, галактокиназа переносит фосфат ион от АТФ только на D-галактозу);

2) *абсолютная групповая специфичность*, если фермент катализирует превращение определенного класса веществ (например, пеп-

син гидролизует пептидные связи различных белков, алкогольдегидраза окисляет только спирты и др.);

3) *относительная групповая специфичность*, когда фермент предпочтительно катализирует превращение одного определенного класса веществ, но с меньшей активностью может оказывать воздействие и на превращение других классов соединений (например, трипсин гидролизует как пептидные связи белков, так и сложноэфирные связи);

4) *стереоспецифичность (оптическая специфичность)* – это способность взаимодействия фермента только с определенным пространственным или оптическим изомером.

Международные правила номенклатуры выделяют 6 классов ферментов в зависимости от выполняемых ими функций:

– *оксидоредуктазы* – катализируют окислительно-восстановительные реакции;

– *трансферазы* – катализируют перенос функциональных групп от одного соединения на другое;

– *гидролазы* – катализируют реакции гидролиза;

– *лиазы* – участвуют в разрыве различных связей;

– *лигазы* – катализируют реакции синтеза;

– *изомеразы* – осуществляют изомерные превращения.

Внутри каждого из классов выделяют еще 5–7 подклассов ферментов.

Специфичность действия фермента объясняется тем, что превращение субстрата происходит в области, которая называется *активным центром* фермента. Активный центр представляет собой *кластер*, в котором имеются несколько специфических R-групп остатков аминокислот R-CH(NH₂)-COOH, входящих в состав молекулы фермента. Они определенным образом ориентированы в активном центре фермента (рисунок 2.15).

К каталитически активным радикалам белка относятся нуклеофильные группы (оксигруппа серина или тирозина, ε-аминогруппа лизина, ионизированные карбоксильные группы аспарагиновой и глутаминовой кислот, имидазол гистидина) и электрофилы (ион имидазолия гистидина, неионизированные карбоксильные группы, а также ионы металлов). Некоторые из них принимают участие в связывании и удерживании молекулы субстрата, а остальные – в химическом превращении субстрата в продукт реакции. Большинство R-групп активного центра занимают удаленное положение в полипептидной цепи и пространственно сближены только в процессе образования глобулярной структуры. Таким образом, аминокислотные остатки, от-

ветственные за связывание и каталитическое превращение субстрата, весьма существенны для активности ферментов.

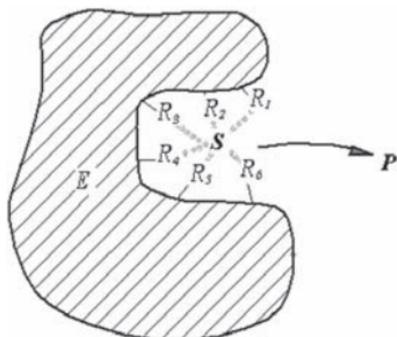


Рисунок 2.15

Схема превращения субстрата S в продукт P в активном центре фермента E

Существуют две теории специфичности действия ферментов:

1) *теория Фишера* (теория «ключа – замка»): фермент и субстрат по пространственному строению должны подходить друг к другу как ключ к своему замку;

2) *теория Кошланда* (теория «руки и перчатки»): фермент и субстрат в отдельности могут не иметь соответствующие друг к другу пространственные формы, но при сближении конфигурации их изменяются таким образом, чтобы возникало строгое пространственное соответствие.

Исторически сначала была сформулирована теория Фишера. Однако, с развитием методов рентгеноструктурного анализа строения молекул белков, обнаружилось, что превращение может произойти даже тогда, когда нет пространственного соответствия между молекулами фермента и субстрата. Тогда и была предложена теория Кошланда.

3. Ферментам свойственно явление *инактивации* – разрушение молекулы фермента после взаимодействия с определенным числом молекул субстрата. Чем выше активность фермента, тем быстрее он разрушается. Явление инактивации хорошо объясняет теория Кошланда. Действительно, чем активнее фермент, тем интенсивнее он взаимодействует с субстратом, при котором молекула фермента претерпевает значительную пространственную деформацию. Такая многократная деформация приводит к разрыву ее наиболее слабых химических связей, то есть к разрушению молекулы фермента.

4. *Строение ферментов.* Каждый фермент содержит молекулу белка. *Однокомпонентные* состоят только из молекулы белка, а *двухкомпонентные* – из молекулы белка и связанного с ней небелкового компонента (неорганического иона или молекулы органического соединения – чаще всего молекулы витамина или продукта его превращения) – *кофактора*. Молекулярный комплекс белка и кофактора называется *холоферментом*, который обладает максимальной каталитической активностью. В составе холофермента белковая часть называется *ферон*, а небелковая часть – *агон*. Белковый компонент, лишенный кофактора называется *апоферментом*, а кофактор, отделенный от белковой молекулы – *коферментом*. Отдельно от кофактора молекула белка обладает очень низкой активностью, а кофермент как катализатор вообще неактивен.

5. *Действие большинства ферментов регулируется*, то есть они способны переходить от состояния с низкой активностью к состоянию с высокой активностью и обратно. В совокупности механизмы регуляции представляют сложную систему, с помощью которой организм контролирует все свои функции.

6. Ферменты очень чувствительны к влиянию внешних условий. Они проявляют активность в относительно узком диапазоне температур и значения рН среды.

Для большинства растительных ферментов оптимальной является температура 40...60 °С, а для животных ферментов – 40...50 °С. При температуре выше 70 °С происходит их необратимое разрушение.

Ферменты проявляют свою активность в строго определенном диапазоне значений рН. Например, пепсин желудочного сока человека работает в интервале рН 1,5...2,0, а уреазы – при рН = 6,7.

2.8.2. Кинетика ферментативных реакций

Механизм ферментативных реакций аналогичен механизму реакций, катализируемых химическими катализаторами:



то есть сначала очень быстро и обратимо образуется *фермент-субстратный комплекс ES*, который может обратно диссоциировать на субстрат *S* и фермент *E*, но и равным образом медленно превращаться в продукт реакции *P*. Ферментсубстратный комплекс пред-

ставляет собой реально существующее химическое соединение. Некоторые из таких соединений удалось выделить.

При постоянстве концентрации фермента ($[E] = \text{const}$) зависимость начальной скорости превращения субстрата v_0 от его начальной концентрации $[S]$ описывается *кинетическим уравнением Михаэлиса – Ментен*:

$$v_0 = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}, \quad (2.32)$$

где K_m и V_{\max} – кинетические параметры, отражающие механизм действия фермента.

Методика определения этих параметров для конкретной реакции основана на использовании *уравнения Лайнуивера – Берка*, которое получается путем преобразования уравнения Михаэлиса – Ментен:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}. \quad (2.33)$$

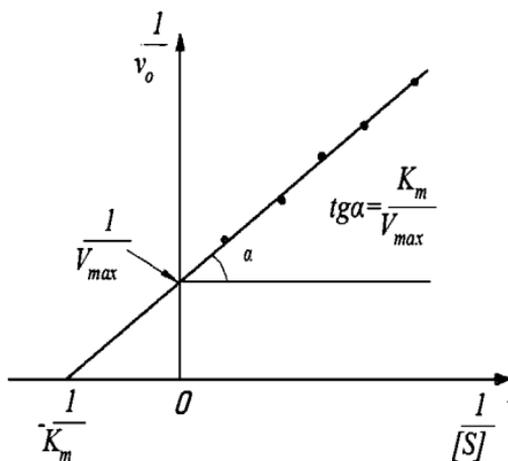


Рисунок 2.16
Методика определения параметров K_m и V_{\max}

Для этого проводят несколько опытов при постоянной концентрации фермента, определяя начальные скорости превращения субстрата $v_{0,i}$ при его разных начальных концентрациях $[S]_i$. На рисунке 2.16 показан графический способ определения значений K_m и V_{\max} исходя из уравнения Лайнуивера – Берка.

Физический смысл констант K_m и V_{\max} иллюстрирует рисунок 2.17. С возрастанием значения $[S]$ начальная скорость стремится к

предельному значению V_{\max} . Это обусловлено тем, что при высоких начальных концентрациях субстрата все молекулы фермента оказываются связанными в фермент-субстратный комплекс ES и концентрация его остается постоянной с увеличением $[S]$. Таким образом, V_{\max} – это максимально возможная начальная скорость превращения субстрата при данной концентрации фермента. V_{\max} выражает эффективность действия фермента, так как *молярная активность фермента* (a_E) определяется соотношением:

$$a_E = \frac{V_{\max}}{[E]}, [c^{-1}] \quad (2.34)$$

где $[E]$ – концентрация фермента.

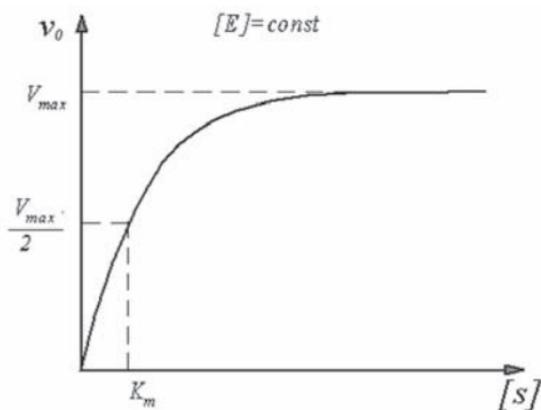


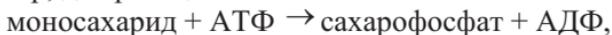
Рисунок 2.17

Зависимость начальной скорости превращения субстрата v_0 от его начальной концентрации $[S]$

Параметр a_E показывает *число молекул субстрата, превращаемого одной молекулой фермента за единицу времени*.

Параметр K_m имеет смысл начальной концентрации субстрата, необходимого для связывания половины имеющихся молекул фермента и достижения половины максимальной скорости. Поэтому K_m можно использовать для оценки специфичности действия данного фермента по отношению к определенному субстрату.

Например, для реакции



катализируемой ферментом гексокиназой, для глюкозы получено $K_m = 8 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а для аллозы $K_m = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Следовательно, фермент более предпочтительно взаимодействует с глюкозой, так как

для достижения одного и того же результата его требуется в 1000 раз меньше, чем аллозы.

2.8.3. Ингибирование ферментативных реакций

Некоторые вещества способны затормаживать (ингибировать) работу фермента (антибиотики, противовирусные препараты, противоопухолевые средства, инсектициды, гербициды и другие). Различают следующие виды ингибирования:

- 1) неконкурентное ингибирование;
- 2) конкурентное ингибирование;
- 3) необратимое ингибирование.

Тип ингибирования определяется путем измерения зависимости начальной скорости реакции v_0 от начальной концентрации субстрата $[S]$ в отсутствие и в присутствии ингибитора I , а затем на основе оценки влияния ингибитора на значения V_{\max} и K_m .

Неконкурентное ингибирование. При этом образуется тройной комплекс IES (рисунок 2.18а).

Если S имеет одинаковое сродство к E и EI , а ингибитор – одинаковое сродство к E и ES , то в присутствии ингибитора меняется только V_{\max} (рисунок 2.19а). Такой случай называется чистым неконкурентным ингибированием. Если указанное выше условие не соблюдается, то меняются оба параметра – V_{\max} и K_m .

Конкурентное ингибирование. Связывание ферментом ингибитора и субстрата происходит взаимоисключающим образом – образуется либо EI , либо ES , но не IES . Часто это происходит из-за того, что I и S имеют похожие структуры (рисунок 2.18б). Образование комплекса IE уменьшает число свободных молекул фермента, способных взаимодействовать с субстратом и скорость реакции уменьшается.

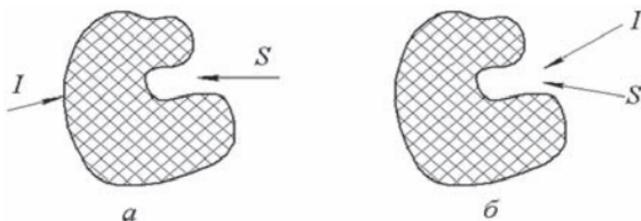


Рисунок 2.18

Схема неконкурентного (а) и конкурентного (б) действия ингибитора (I) при ферментативном превращении субстрата S

При конкурентном ингибировании значение V_{\max} не меняется, но наблюдается более высокое значение K_m , так как вследствие конкуренции за один и тот же центр для связывания половины имеющегося фермента требуется большее количество субстрата (рисунок 2.19б).

Многие лекарственные препараты оказывают своё терапевтическое действие по механизму конкурентного ингибирования. Например, четвертичные аммониевые основания ингибируют ацетилхолинэстеразу, катализирующую реакцию гидролиза ацетилхолина на холин и уксусную кислоту.

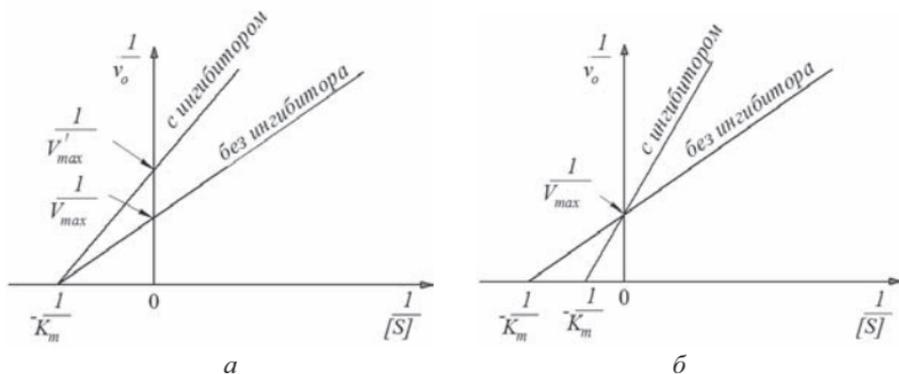


Рисунок 2.19

Изменение параметров уравнения Михаэлиса – Ментен при чистом неконкурентном (а) и конкурентном (б) ингибировании ферментативной реакции

Необратимое ингибирование. Многие ингибиторы необратимо связываются с Е или ES с образованием ковалентной связи. При этом происходит необратимое изменение пространственной формы молекулы белка. Подобным действием объясняется токсичное действие Hg^{2+} , Pb^{2+} и соединений мышьяка. Например, ионы Hg^{2+} и Pb^{2+} химически связываются с сульфгидрильными группами активного центра.

Аналогично действует широко применяемый лекарственный препарат аспирин, ацетильная группа которого химически связывается с NH_2 – группой фермента циклооксигеназы. Этот фермент катализирует синтез простагландинов, которые обладают широким спектром биологических функций, в том числе являются активаторами воспалительных процессов в организме.

3. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

3.1. Основные понятия

Фаза – совокупность гомогенных частей гетерогенной системы, обладающих одинаковым составом и одинаковыми термодинамическими свойствами и находящихся между собой в термодинамическом равновесии. Фаза – более общее понятие, чем индивидуальное вещество. В объеме одной и той же фазы может присутствовать множество химических соединений.

Составляющие вещества (b) – это вещества, которые могут быть выделены из данной фазы и способны существовать отдельно от нее. Например, в водном растворе KCl существуют гидратированные ионы K^+ , Cl^- , H^+ , OH^- , димеры, тримеры и другие ассоциаты воды. Но составляющих веществ в растворе всего два – это хлорид калия и вода.

Компонент (k) – это минимальное число составляющих веществ, через которые выражается состав системы. Если в системе протекают r химических реакций с участием b составляющих веществ, то число компонентов системы определяется соотношением

$$k = b - r.$$

Фазовый переход или *фазовое превращение* – это переход вещества из одной фазы в другую в гетерогенной системе.

Фазовые переходы I рода: газ \rightarrow жидкость (конденсация), жидкость \rightarrow газ (испарение), жидкость \rightarrow твердое тело (кристаллизация или затвердевание), твердое тело \rightarrow жидкость (плавление), твердое тело \rightarrow газ (сублимация, возгонка) и газ \rightarrow твердое тело (десублимация), переход из одной кристаллической модификации в другую. Такие переходы имеют определенную *теплоту фазового перехода* $\Delta H_{\text{фп}}$. При этих переходах происходит скачкообразное изменение объема, энтропии и других параметров системы.

К фазовым переходам II рода относятся переходы парамагнетика в ферромагнетик, диэлектрика в сегнетоэлектрик, возникновение сверхтекучести и сверхпроводимости в гелии (λ -переход) и другие. У них отсутствует тепловой эффект фазового перехода, но происходят скачкообразные изменения теплоемкости, коэффициентов сжимаемости и термического расширения.

В данном курсе рассматриваются только фазовые переходы I рода.

Фазовое равновесие – это сосуществование термодинамически равновесных фаз, образующих гетерогенную систему. Равновесию в *закрытых* гетерогенных системах характерны следующие свойства:

- неизменность концентрации веществ в каждой фазе;
- длительность сосуществования нескольких фаз при $p = \text{const}$ и

$T = \text{const}$;

– постоянство *химического потенциала* μ_i любого компонента во всех фазах $\mu_1^1 = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^n$, где μ_i – химический потенциал i -го компонента; 1, 2... n – соответствующая фаза.

Частным случаем фазового равновесия является равновесие между различными агрегатными состояниями (ж \rightleftharpoons г, г \rightleftharpoons ж, ж \rightleftharpoons ж).

Степень свободы системы или *вариантность* (f) – это число термодинамических параметров состояния (температуры, давления, концентрации и др.), которые можно изменять без нарушения фазового равновесия.

Если в определенных условиях в системе появляется максимальное количество фаз, то малейшее изменение даже одного из параметров приводит к исчезновению одного или нескольких фаз. Следовательно, в ней нельзя трогать ни один из параметров, то есть $f = 0$. Такие системы называются *инвариантными* или *безвариантными*. При $f = 1$ система называется *моновариантной*. Систему, в которой $f = 2$, называют *бивариантной*, а системы с вариантностью больше двух – *многовариантными*.

Диаграмма состояния (фазовая диаграмма) – графическое изображение условий, при которых сосуществуют различные равновесные фазы термодинамической системы. Кривая на рисунке 3.1 представляет собой совокупность точек, которые соответствуют условиям (p и t°), при которых в состоянии равновесия находятся пар и жидкость. Кривая зависимости делит диаграмму на две части. Точки, расположенные ниже кривой, соответствуют температуре и давлению, при которых вещество находится только в состоянии пара. Точки, находящиеся выше линии, соответствуют условиям существования только жидкой фазы.

Фигуративная точка – это любая точка на фазовой диаграмме, которая соответствует определенному состоянию системы.

Расшифровка фазовой диаграммы заключается в однозначном определении в любой фигуративной точке:

- числа компонентов;
- числа степеней свободы;
- количества фаз, их состава и весового или молярного соотношения.

При расшифровке диаграммы состояния определяются температуры начала и конца кристаллизации, плавления, кипения и конден-

сации для систем различного состава. В системах, содержащих газовую фазу, удастся найти давление начала и конца процесса испарения в зависимости от состава.

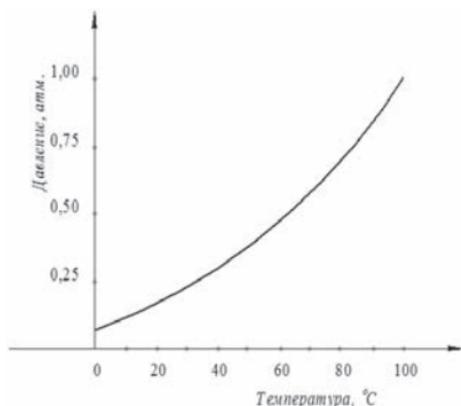


Рисунок 3.1

Зависимость давления насыщенных паров воды от температуры

Из-за трудностей точного теоретического расчета, диаграммы состояния строят на основе опытных данных. Они достаточно наглядно характеризуют фазовые равновесия в физико-химических системах и находят широкое применение в технологических расчетах и в управлении технологическими процессами.

Коннода – линия на фазовой диаграмме, которая соединяет фигуративные точки, соответствующие равновесным фазам.

3.2. Правило фаз Гиббса

В гетерогенных равновесных системах число сосуществующих фаз не является произвольным. Оно определяется *правилом фаз Гиббса* (Дж. У. Гиббс, 1876 г.): для *равновесной термодинамической системы сумма чисел степеней свободы (f) и число фаз (ϕ) равна сумме чисел независимых компонентов (k) и внешних факторов, влияющих на систему (n).*

Математически это выражается следующим уравнением:

$$f + \phi = k + n. \quad (3.1)$$

На систему могут влиять различные внешние факторы n , такие как электрические и магнитные поля, гравитационное поле, температура, давление и другие. Поскольку исследуемые системы обычно

оказываются при постоянстве действия внешних полей, то на состояние системы обычно оказывают влияние только температура и давление. В этом случае правило фаз Гиббса принимает следующий вид:

$$f + \varphi = k + 2. \quad (3.2)$$

Из правила фаз Гиббса получаются несколько важных следствий.

1. Так как максимальное количество фаз (φ_{\max}) наблюдается в безвариантной системе ($f = 0$), то из уравнения (3.2) следует

$$\varphi \leq k + 2. \quad (3.3)$$

Соотношение 3.3 позволяет сделать два важных вывода:

1) если система содержит k компонентов, то в ней одновременно в равновесии не может находиться больше $(k + 2)$ фазы;

2) если число равновесных фаз меньше $(k + 2)$, то оставшиеся $(k + 2 - \varphi)$ параметров могут принимать любые значения без нарушения фазового равновесия.

2. Максимальная степень свободы (f_{\max}) может быть только в однофазной системе ($\varphi = 1$) и тогда:

$$f_{\max} = k + 2 - 1 = k + 1. \quad (3.4)$$

Вычисленное таким образом значение f_{\max} соответствует количеству координатных осей фазовой диаграммы для системы с числом компонентов k .

Например, для однокомпонентной системы диаграмма состояния двумерна ($f_{\max} = k + 1 = 2$), то есть изображается в двумерном пространстве в виде зависимости $p = f(T)$. Для фазовой диаграммы двухкомпонентных систем необходимо трехмерное пространство ($f_{\max} = k + 1 = 3$), для трехкомпонентных систем ($f_{\max} = 4$) – четырехмерное пространство и так далее. Следовательно, с возрастанием числа компонентов наглядное изображение диаграммы состояния систем вызывает все больше затруднения. Однако эти трудности легко преодолеваются, если значения некоторых переменных оставить постоянными, то есть делать срезы из фазовых диаграмм.

Например, для двухкомпонентной системы $f_{\max} = k + 1 = 2 + 1 = 3$, то есть независимыми переменными будут p , T и мольная доля второго компонента x_2 . $x_1 = 1 - x_2$ является зависимым параметром. Если построить диаграмму при $p = \text{const}$, которая называется *изобарой*, то согласно уравнению (3.4), $f_{\max} = (k + 1) - 1 = k = 2$. Тогда она будет изображена на плоскости в виде диаграммы $T - x_2$.

Измерения, проведенные при условии $T = \text{const}$, приводят к диаграмме $p - x_2$ на плоскости, которая называется *изотермой*.

3.3. Однокомпонентные системы

3.3.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

К однокомпонентным системам относится любое чистое простое или сложное вещество (вода, железо, хлорид натрия и другие). В таких системах фазы не различаются по составу, но отличаются друг от друга по агрегатному состоянию, а твердые фазы могут иметь различное строение. Поэтому в однокомпонентных системах гетерогенные равновесия бывают 4-х типов:

- равновесие «жидкость – пар»;
- равновесие «твердое тело – жидкость»;
- равновесие «твердое тело – газ»;
- равновесие между различными твердыми модификациями вещества (например, «сера ромбическая – сера моноклинная»).

Состояние равновесия фаз в однокомпонентных системах в основном определяется двумя параметрами – давлением и температурой. Поэтому диаграммы состояния их строятся в координатах $p = f(t^\circ)$ (рисунок 3.2).

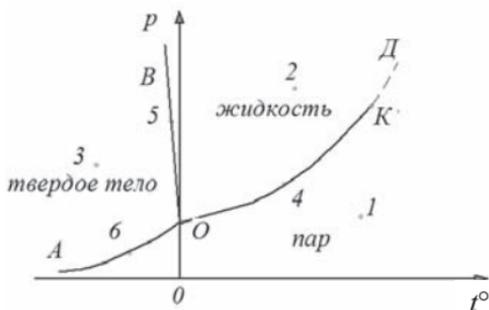


Рисунок 3.2
Фазовая диаграмма воды

Давлением насыщенного пара называется равновесное давление, которое создается при $T = \text{const}$ некоторым количеством вещества в закрытом сосуде, не содержащем посторонних газов. Насыщенный пар и жидкость находятся в состоянии фазового равновесия.

Линия OA – линия возгонки (равновесие $t \rightleftharpoons r$); точка 6 соответствует температуре и давлению насыщенного пара над льдом.

Линия OB – линия плавления (равновесие $t \rightleftharpoons ж$); точка 5 определяет давление и температуру, при которых сосуществуют лед и вода.

Линия $ОД$ – линия испарения (равновесие ж \rightleftharpoons г); точка 4 соответствует давлению насыщенного пара над водой при данной температуре.

O – *тройная точка* воды; в этих условиях в равновесии находятся все 3 фазы (лед, вода и водяной пар).

В однокомпонентных системах $k = 1$ и $n = 2$. Проведем анализ зависимости степени свободы системы от количества фаз, находящихся в состоянии равновесия.

$\varphi = 1$ (области, где лежат точки 1, 2, 3). $f = 1 + 2 - \varphi = 3 - 1 = 2$. Система бивариантна. Следовательно, не нарушая фазового состояния системы можно изменять оба параметра (p, t°) независимо друг от друга.

$\varphi = 2$ (линии $ОА, ОВ, ОД$). $f = 1 + 2 - \varphi = 3 - 2 = 1$. Система моновариантна. Изменение одного параметра вызывает зависимое изменение второго параметра вдоль указанных линий. В противном случае происходит исчезновение одной из фаз.

$\varphi = 3$ (точка O – тройная точка). $f = 1 + 2 - \varphi = 3 - 3 = 0$. Система безвариантна. Она существует при строго определенных параметрах системы (для воды $p = 610$ Па, $T = 273,1576$ К). Малейшее изменение одного из параметров вызывает исчезновение одной из фаз или двух фаз одновременно.

Из рисунка 3.2 следует, что с ростом давления температура плавления льда уменьшается – линия $ОВ$ наклонена влево. Оно обусловлено разрушением рыхлой ячеистой структуры льда при более низких температурах с повышением давления. Действительно, при 0°C плотность воды ($\rho = 0,99987$ г/см³) больше по сравнению с плотностью льда ($\rho = 0,9168$ г/см³). Снижение плотности воды при затвердевании — аномальное явление. Для большинства соединений линия $ОВ$ наклонена вправо от вертикали, так как плотность твердой фазы больше плотности жидкой фазы ($\rho_{\text{ТВ}} > \rho_{\text{Ж}}$).

Линия $ОД$, характеризующая равновесие «жидкость – пар», обрывается в *критической точке* K , за пределами которой равновесие фаз нарушается и система из гетерогенного превращается в гомогенную. Параметры критической точки воды: $p = 22,06$ МПа (217,72 атм), $t^\circ = 374,15^\circ\text{C}$.

Существование различных кристаллических модификаций одного и того же вещества называется *полиморфизмом*. При определенных условиях полиморфные модификации вещества могут находиться в равновесии. Обратимые превращения полиморфных модифика-

ций при изменении условий называется *энантиотропными переходами*:

кристалл (1) \rightleftharpoons кристалл (2).

Если подобные переходы необратимы:

кристалл (1) \rightarrow кристалл (2),

то они называются *монотропными переходами*.

3.3.2. Зависимость температуры сосуществования двух фаз от давления

Все кривые на фазовой диаграмме описываются *уравнением Клапейрона – Клаузиуса*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{фп}}}{T_{\text{фп}} \cdot \Delta V_{\text{фп}}}, \quad (3.5)$$

где $\frac{dp}{dT}$ – производная, рассчитываемая как тангенс угла наклона касательной к кривой равновесия фаз на фазовой диаграмме $p = f(T)$; $\Delta H_{\text{фп}}$ – молярная теплота равновесного фазового перехода; $T_{\text{фп}}$ – температура фазового перехода; $\Delta V_{\text{фп}}$ – изменение объема одного моля вещества при фазовом переходе. Уравнение (3.5) было предложено П. Клапейроном (1834 г.) и выведено из положений термодинамики Р. Клаузиусом (1850 г.). В уравнении 3.5 могут быть использованы и удельные параметры $\Delta H_{\text{фп}}$ и $\Delta V_{\text{фп}}$.

1. Равновесие «жидкость – пар».

Для равновесной системы «жидкость – пар» уравнение Клапейрона – Клаузиуса имеет следующий вид:

$$\frac{dp}{dT_{\text{к}}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{к}} \cdot \Delta V_{\text{исп}}}, \quad (3.6)$$

где $\frac{dp}{dT_{\text{к}}}$ – изменение температуры кипения при изменении давления в системе; $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота испарения 1 моля (или 1 кг) вещества; $\Delta V_{\text{исп}} = (V_{\text{пар}} - V_{\text{ж}})$ – изменение объема в процессе испарения 1 моля (или 1 кг) вещества; $T_{\text{к}}$ – температура кипения вещества при данном давлении p .

Если жидкость и пар находятся в равновесии в условиях, далеких от критического, то можно:

1) пренебречь объемом жидкой фазы по сравнению с объемом пара и полагать, что $\Delta V_{\text{исп}} = V_{\text{пар}}$;

2) считать, что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа и для 1 моля пара $V_{\text{пар}} = \frac{RT_{\text{к}}}{p}$.

Тогда уравнение (3.6) можно записать в виде:

$$\frac{dp}{dT_k} = \frac{p \cdot \Delta H_{\text{исп}}}{RT_k^2}$$

или после преобразований

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{dT_k}{T_k^2}$$

Интегрирование последнего выражения в предположении, что $\Delta H_{\text{исп}}$ не зависит от температуры, дает

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT_k} + C,$$

где C – постоянная интегрирования. Она имеет простой физический смысл. Если взять $p = 1$ атм, то $\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = C \cdot R = \Delta S_{\text{исп}}$, где $\Delta S_{\text{исп}}$ – изменение энтропии при испарении 1 моля жидкости. Таким образом, $C = \frac{\Delta S_{\text{исп}}}{R}$. Тогда уравнение (3.6) принимает следующий вид:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \cdot \frac{1}{T_k} + \frac{\Delta S_{\text{исп}}}{R}. \quad (3.7)$$

При использовании этого уравнения необходимо иметь в виду, что давление должно иметь размерность [атм].

Уравнение (3.7) может быть использовано для определения опытным путем молярной теплоты испарения жидкости $\Delta H_{\text{исп}}$ и молярной энтропии испарения $\Delta S_{\text{исп}}$, а также для описания зависимости давления насыщенного пара от температуры. Для этого определяют давления насыщенного пара жидкости при нескольких температурах и строят график зависимости $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рисунок 3.3).

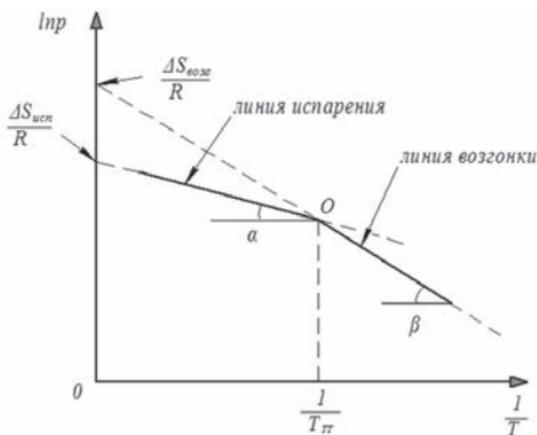


Рисунок 3.3

Графический метод определения параметров испарения и возгонки однокомпонентной системы

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает значение $\frac{\Delta S_{\text{исп}}}{R}$. По углу наклона прямой α определяют молярную теплоту испарения, так как $\text{tg } \alpha = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R}$ и

$$\Delta H_{\text{исп}} = R \cdot \text{tg } \alpha. \quad (3.8)$$

Из уравнения 3.7 для двух температур получается зависимость

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.9)$$

где T_1 и T_2 – температуры кипения вещества при давлениях p_1 и p_2 .

Уравнение 3.9 дает возможность оценить теплоту испарения вещества:

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{R \ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (3.10)$$

Для неассоциированных жидкостей $\Delta H_{\text{исп}}$ можно вычислить исходя из правила Трутона (Ф. Трутон): *изменение упорядоченности при переходе из жидкого состояния в газообразное у большинства веществ примерно одинаково.*

Экспериментально установлено, что для 1 моля вещества при давлении 101325 Па молярная энтропия испарения равна

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}}} \cong 89 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (3.11)$$

Откуда следует:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 89 \cdot T_{\text{кип}} \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \quad (3.12)$$

Третий метод вычисления $\Delta H_{\text{исп}}$ (кал/моль) – это использование уравнения Кистяковского:

$$\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = 8,75 + 4,57 \lg T_{\text{кип}}. \quad (3.13)$$

2. Равновесие «твердое тело – пар».

Линия равновесия «твердое тело – пар» на фазовой диаграмме также описывается уравнением, подобным (3.6)

$$\frac{dp}{dT_{\text{в}}} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{T_{\text{в}} \cdot \Delta V_{\text{возг}}}, \quad (3.14)$$

где $\frac{dp}{dT_{\text{в}}}$ – изменение температуры возгонки при изменении давления в системе; $\Delta H_{\text{возг}}$ – теплота возгонки 1 моля (или 1 кг) вещества; $\Delta V_{\text{возг}}$ – изменение объема при возгонке 1 моля (или 1 кг) вещества; $T_{\text{в}}$ – температура возгонки вещества при данном давлении p в системе.

Интегрирование уравнения (3.14) приводит к следующим выражениям:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{возг}}}{R} \cdot \frac{1}{T_{\text{в}}} + \frac{\Delta S_{\text{возг}}}{R}, \quad (3.15)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.16)$$

где T_1 и T_2 – температуры возгонки вещества при давлениях p_1 и p_2 .

$$\Delta H_{\text{возг}} = \frac{R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (3.17)$$

На рисунке 3.2 отрезок, отсекаемый линией возгонки на оси ординат, дает значение $\frac{\Delta S_{\text{возг}}}{R}$. Тепловой эффект возгонки определяют из соотношения $\text{tg } \beta = \frac{\Delta H_{\text{возг}}}{R}$:

$$\Delta H_{\text{возг}} = R \cdot \text{tg } \beta. \quad (3.18)$$

Зависимость $\ln p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в точке O претерпевает излом, который соответствует тройной точке системы. По положению точки O определяют координаты тройной точки для данного соединения $T_{\text{тр}}$ и $p_{\text{тр}}$.

Из рисунка 3.2 также видно, что $\text{tg } \beta > \text{tg } \alpha$. Это свидетельствует о том, что $\Delta H_{\text{возг}} > \Delta H_{\text{исп}}$. Действительно, $\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}$ (уравнение 1.38).

Прямая возгонки отсекает больший отрезок на оси ординат, чем прямая испарения. Следовательно, $\Delta S_{\text{возг}} > \Delta S_{\text{исп}}$.

3. Равновесие «твердое тело – жидкость».

Поскольку линия равновесия «твердое тело – жидкость» представляет собой почти прямую линию, то для ее описания уравнение Клапейрона – Клаузиуса применяется в дифференциальной форме:

$$\frac{dp}{dT_{\text{пл}}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \cdot \Delta V_{\text{пл}}}, \quad (3.19)$$

где $\frac{dp}{dT_{\text{пл}}}$ – изменение температуры плавления вещества при изменении давления; $\Delta H_{\text{пл}}$ – теплота плавления 1 моля (1 кг) вещества; $\Delta V_{\text{пл}} = (V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})$ – изменение объема системы в процессе плавления; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления вещества при давлении p .

Поскольку $\Delta H_{\text{пл}} > 0$, то знак $\frac{dp}{dT_{\text{пл}}}$ в уравнении (3.2) будет определяться знаком величины $\Delta V_{\text{пл}}$:

1) при $\Delta V_{\text{пл}} > 0$ получаем $\frac{dp}{dT_{\text{пл}}} > 0$, следовательно, при увеличении давления температура плавления возрастает, что справедливо для большинства веществ; на диаграмме состояния (рисунок 3.1) угол наклона линии OB относительно оси температуры будет меньше 90° ;

2) при $\Delta V_{\text{пл}} < 0$ получаем $\frac{dp}{dT_{\text{пл}}} < 0$; поэтому при увеличении давления температура плавления вещества уменьшается, что харак-

терно для некоторых веществ: вода, чугун, висмут, галлий; на фазовой диаграмме угол наклона линии OB будет больше 90° .

3.4. Двухкомпонентные системы

3.4.1. Физико-химический анализ как метод исследования многокомпонентных систем

При смешивании двух соединений молекулы, ионы или атомы более или менее равномерно перераспределяются в объеме смеси. Примером таких систем являются растворы. В конце XIX века существовало два направления в изучении растворов. Согласно *физической теории* (Я. Вант-Гофф) растворитель играет роль индефферентной среды, в объеме которой происходит распределение молекул растворенного вещества. Другая *химическая теория* (Д. И. Менделеев) рассматривала растворы как систему, полученную в результате взаимодействия между смешиваемыми компонентами.

Принятая в настоящее время *физико-химическая теория* рассматривает растворы как системы, занимающие по своим свойствам промежуточное положение между механическими смесями (физическими системами) и химическими соединениями. Поэтому для изучения свойств растворов предложен свой метод исследования, который получил название *физико-химический анализ* (Н. С. Курнаков, 1913 г.).

Физико-химический анализ – это метод исследования физико-химических систем, который основан на изучении зависимости свойств *равновесной системы* (давления насыщенного пара, температуры начала кристаллизации, растворимости, электропроводности и другие) от параметров состояния (температуры, давления, состава). В основе физико-химического анализа лежат правило фаз Гиббса и предложенные Н. С. Курнаковым два принципа:

- 1) *принцип непрерывности*;
- 2) *принцип соответствия*.

Согласно первому из этих принципов, при непрерывном изменении состава системы или другого параметра ее состояния свойства отдельных фаз изменяется непрерывно. При появлении новых или исчезновении имеющихся фаз свойства системы изменяются скачкообразно.

Принцип соответствия утверждает, что каждой фазе или совокупности фаз соответствует определенный геометрический образ на

диаграмме состояния (точка, линия, область плоскости, объемная геометрическая фигура).

В дополнение к указанным принципам Н. С. Курнаковым введено понятие о *сингулярных точках*. Сингулярная точка – это точка на диаграмме состояния, отвечающая недиссоциированному химическому соединению определенного состава, образованному из компонентов смеси, например, точка *C* (рисунок 3.4).

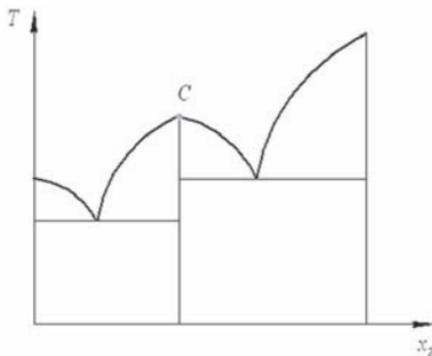


Рисунок 3.4

Появление сингулярной точки *C* на диаграмме состояния

Появление сингулярных точек на диаграммах состояния является ярким свидетельством о сложности взаимодействий между частицами компонентов смеси. Кроме сингулярных точек на диаграммах состояния могут появиться экстремумы и точки перегиба, которые свидетельствуют об определенных изменениях внутри системы. Подобные изменения могут произойти в системе при проведении различных технологических процессов и при хранении полученных продуктов. Анализ диаграмм состояния позволяет однозначно и наглядно определять условия фазового равновесия, появления в системе новых фаз и химических соединений, образования и распада жидких и твердых растворов и соответствующим образом управлять этими процессами.

3.4.2. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

Исследование диаграммы состояния двухкомпонентных систем имеет целью установление характера взаимодействия их компонентов. Для этого необходимо знание состава и границ существования фаз. Наиболее общим способом достижения этой цели является экспериментальное построение фазовой диаграммы.

Как было показано в разделе 3.2, диаграмма состояния двухкомпонентных систем изображается в трехмерном пространстве в виде p - T - x_2 диаграммы. Одна из таких диаграмм приведена на рисунке 3.5а.

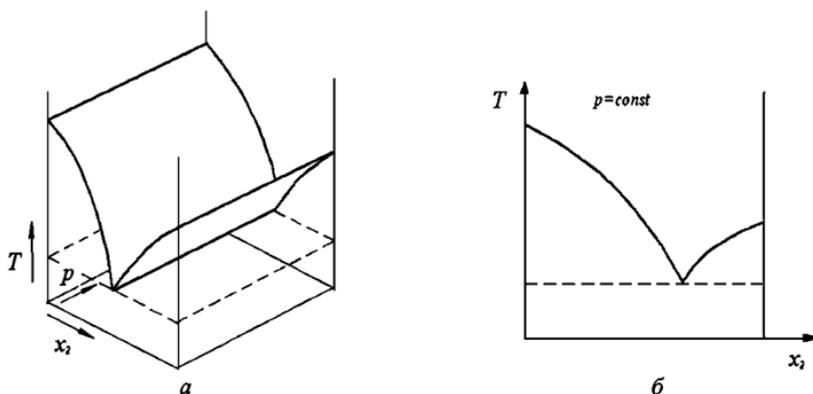


Рисунок 3.5
Диаграмма состояния двухкомпонентной системы
в трехмерном пространстве (а) и ее изобара (б)

Состав системы изображается отрезком, длину которого принимают за единицу, если состав задан в мольных долях или в массовых долях. Длину отрезка принимают за сто процентов, если состав задан в мольных процентах или в массовых процентах (рисунок 3.6).

На рисунке 3.6 точка $x_2 = 0$ соответствует чистому компоненту 1, а точка $x_2 = 1,0$ – чистому компоненту 2. Если состав системы задан точкой А, то в ней содержится 0,7 мольных или массовых долей компонента 1 и 0,3 мольных или массовых долей компонента 2.

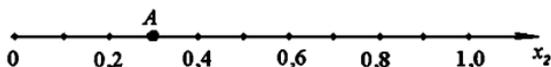


Рисунок 3.6
Графическое изображение состава двухкомпонентной системы

Так как в диаграмме p - T - x_2 по всем трем осям откладываются значения независимых переменных, то каждая точка внутри диаграммы имеет конкретный физический смысл. Все пространство объемной диаграммы разделено поверхностями на области, охватывающие значения p , T и x_2 , при которых могут существовать определенные фазы (рисунок 3.5а).

На практике пользуются еще более упрощенными диаграммами, при которых проводят сечение объемных диаграмм плоскостями, отвечающими постоянному давлению или постоянной температуре. Например, при сечении данной объемной диаграммы на рисунке 3.5а при постоянном давлении получаем фазовую диаграмму на плоскости – изобару (рисунок 3.5б).

Многие технологические процессы проводят при постоянном давлении или постоянной температуре. Поэтому подобные сечения вполне удовлетворяют многим потребностям теории и практики. В конденсированных системах на состояние фазового равновесия более существенное влияние оказывает температура, чем давление. Поэтому на практике наибольшее распространение получили диаграммы состояния, построенные при $p = \text{const}$ – изобары.

В данном разделе будут рассмотрены только те фазовые равновесия, которые наиболее часто встречаются в технологических процессах:

- 1) равновесие «жидкость – пар» в системе из неограниченно смешиваемых жидкостей;
- 2) равновесие «жидкость – жидкость» в системе из ограниченно смешиваемых жидкостей;
- 3) равновесие «твердое тело – жидкость» в системе, состоящей из твердого раствора;
- 4) равновесие «твердое тело – жидкость», когда смешиваемые компоненты неограниченно растворимы в жидком состоянии, но нерастворимы в твердом состоянии.

3.4.3. Равновесие «жидкость – пар» в системе из неограниченно смешиваемых жидкостей

Неограниченно смешиваемые жидкости растворяются друг в друге в любых соотношениях. Но в зависимости от соотношения межмолекулярных сил между одинаковыми молекулами в чистых компонентах F_{11} и F_{22} , а также между молекулами компонентов в растворе F_{12} различают фазовые диаграммы трех типов:

- 1) для идеальных растворов, подчиняющихся закону Рауля, в которых $F_{11} = F_{22} = F_{12}$;
- 2) с положительным или отрицательным отклонением от закона Рауля, но без максимума или минимума на фазовой диаграмме из-за небольшого различия сил межмолекулярного взаимодействия;
- 3) с максимумом или минимумом на фазовых диаграммах из-за существенного различия сил межмолекулярных взаимодействий.

3.4.3.1. Идеальные растворы

Если раствор образован из двух летучих жидкостей – вещества 1 и вещества 2, то пар, находящийся в равновесии с жидким раствором, будет содержать оба компонента.

Зависимость парциального давления компонента в составе пара от мольной доли его в жидкой фазе описывает *закон Рауля* (Ф. Рауль, 1886 г.):

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad p_2 = p_2^0 x_2, \quad (3.20)$$

где p_1, p_2 – парциальные давления компонентов в паровой фазе; p_1^0, p_2^0 – давления насыщенных паров чистых компонентов при данной температуре; x_1, x_2 – мольные доли компонентов в жидкой фазе.

Общее давление в системе определяется как сумма парциальных давлений компонентов $p = p_1 + p_2$. Зависимость $p = f(x_2)$ называется *линией жидкости* или *линией кипения* (рисунок 3.7а) и строится на основе линейного уравнения

$$p = p_1^0 - x_2(p_1^0 - p_2^0). \quad (3.21)$$

Те же парциальные давления могут быть выражены и через мольные доли компонентов в паровой фазе. Согласно *закону Дальтона* (Дж. Дальтон, 1801 г.):

$$p_1 = p y_1 \quad p_2 = p y_2, \quad (3.22)$$

где y_1, y_2 – мольные доли компонентов в составе пара; p – общее давление в паровой фазе.

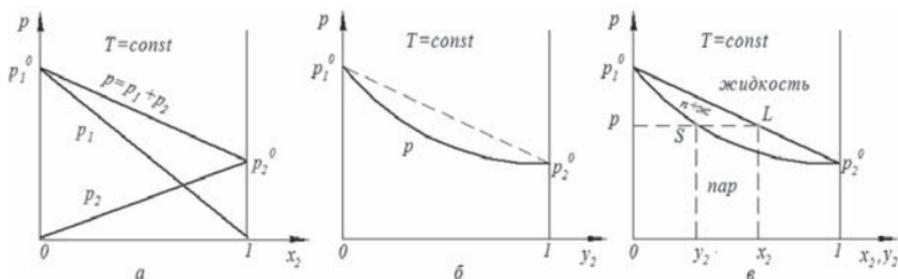


Рисунок 3.7

Зависимости общего давления насыщенных паров над жидкостью от состава жидкой фазы (а), от состава паровой фазы (б) и их совмещенная диаграмма (в)

Зависимость $p = f(y_2)$ представляет собой кривую линию (рисунок 3.7б) и называется *линией пара* или *линией конденсации*. Для получения этой зависимости необходимо:

- объединить выражения для парциального давления p_2 из (3.20) и (3.22), что приводит к равенству $py_2 = p_2^0 x_2$;
- выразить x_2 через другие параметры $x_2 = \frac{p}{p_2^0} y_2$;
- подставить полученное выражение для x_2 в уравнение 3.21 и преобразовать.

Полученная зависимость действительно является нелинейной функцией $p = f(y_2)$:

$$p = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0) y_2}. \quad (3.23)$$

На рисунке 3.7*в* приведен совмещенный график зависимостей $p = f(x_2)$ и $p = f(y_2)$, который представляет собой фазовую диаграмму идеальных растворов – *изотерму*. Горизонтальная линия SL , соединяющая фигуративные точки равновесных фаз – жидкости L и пара S , называется *коннодой*. Из изотермы видно, что при фиксированной температуре T и при общем давлении p в системе, *состав пара y_2 отличается от состава равновесного жидкого раствора x_2* . Для выяснения вопроса, каким компонентом богат пар, по сравнению с равновесной жидкой фазой, объединим уравнения (3.20) и (3.22):

$$py_1 = p_1^0 x_1 \quad py_2 = p_2^0 x_2$$

и разделим первое уравнение на второе

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0} \cdot \frac{x_1}{x_2}. \quad (3.24)$$

Если идеальный раствор содержит равные количества обоих компонентов $x_1 = x_2 = 0,5$, то

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{p_1^0}{p_2^0}.$$

Следовательно, если первый компонент более летуч $p_1^0 > p_2^0$, то при условии $x_1 = x_2 = 0,5$ значение y_2 меньше 0,5 (рисунок 3.8*а*), что дает соотношение $y_1 > y_2$. Это говорит о том, что *пар богат более летучим компонентом*.

Из уравнения 3.24 следует, что $y_1 = x_1$ и $y_2 = x_2$ только в том случае, если $p_1^0 = p_2^0$. Следовательно, состав пара совпадает с составом жидкой фазы лишь в том случае, если при данной температуре давления насыщенных паров компонентов одинаковы. К таким редким смесям относятся только смеси оптических изомеров одного и того же соединения. Состав жидкой фазы отличается от состава равновесной паровой фазы тем значительнее, чем больше различия между p_1^0 и p_2^0 .

Взаимосвязь составов равновесного пара и жидкости выражается соотношением

$$y_2 = \frac{x_2}{(1-x_2)\frac{p_1^0}{p_2^0} + x_2} \quad (3.25)$$

Если в системе создать давление $p > p_1^0$, то она может находиться только в жидком состоянии. Если $p < p_2^0$, то в системе имеется только паровая фаза. В интервале $p_2^0 \leq p \leq p_1^0$ система может находиться в двух состояниях:

1) только в состоянии пара, если фигуративная точка находится ниже линии пара;

2) образует гетерогенную систему, состоящую из равновесных фаз пара и жидкости, если фигуративная точка находится в промежутке между линией пара $p_1^0 S p_2^0$ и линией жидкости $p_1^0 L p_2^0$.

Таким образом, на *изотерме* (рисунок 3.8а) выше *линии жидкости* находится только жидкая фаза. Ниже *линии пара* находится область ненасыщенного (*перегретого*) пара. Между линией жидкости и линией пара находится область гетерогенной системы, состоящей из двух равновесных фаз – жидкости и насыщенного пара.

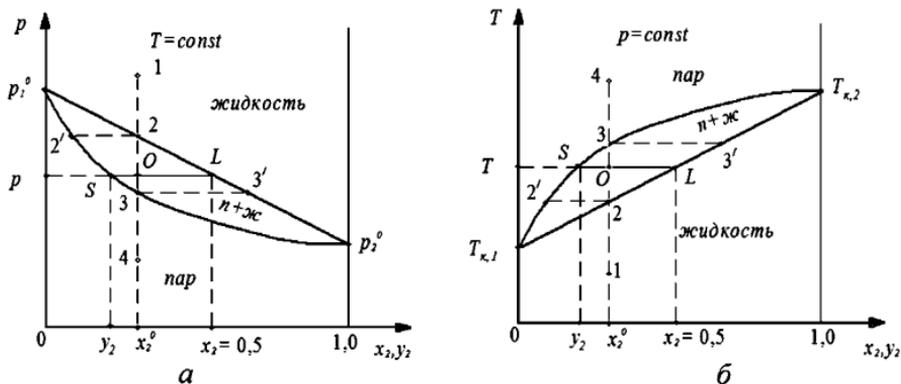


Рисунок 3.8

Изотерма (а) и изобара (б) равновесия «пар – жидкость» идеального раствора

Анализ фазовых диаграмм. На изотерме (рисунок 3.8а) в *точке 1* система находится только в состоянии жидкости. При понижении давления, соответствующего *точке 2*, появляется первая порция равновесного пара, состав которого определяют по *точке 2'*.

В точке O в состоянии равновесия находятся определенные количества пара и жидкости. Состав пара y_2 находят по точке S , а жидкости x_2 – по точке L . Соотношение количества молей равновесных фаз определяют по *правилу рычага*

$$\frac{n_{\text{пар}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{LO}{OS}, \quad (3.26)$$

где $n_{\text{пар}}, n_{\text{ж}}$ – количество молей в паровой фазе и в жидкости; LO и OS – длины соответствующих отрезков на диаграмме состояния, которые измеряются с помощью линейки.

Если известно общее количество молей в исходной смеси, то используя правило рычага можно найти $n_{\text{пар}}$ и $n_{\text{ж}}$ в отдельности. Затем по найденным из графика значениям x_2 и y_2 имеется возможность определить количество молей каждого компонента в составе жидкости и пара.

Отрезки LO и OS можно выразить через составы фаз. Пусть x_2 и y_2 составы равновесных фаз и x_2^0 – состав исходной смеси. Тогда

$$\frac{n_{\text{пар}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{x_2 - x_2^0}{x_2^0 - y_2}. \quad (3.27)$$

Если составы x_2 и y_2 выражены в массовых долях (в долях от единицы или в процентах), то по правилу рычага находят отношение масс равновесных фаз – пара и жидкости

$$\frac{m_{\text{пар}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{LO}{OS} \quad \text{и} \quad \frac{m_{\text{пар}}}{m_{\text{ж}}} = \frac{x_2 - x_2^0}{x_2^0 - y_2}, \quad (3.28)$$

где $m_{\text{пар}}, m_{\text{ж}}$ – массы пара и жидкости.

В *точке 3* исчезает последняя капля жидкости, состав которой показывает точка $3'$. В *точке 4* в системе находится только паровая фаза.

На *изобаре* (рисунок 3.8б) $T_{к,1}$ и $T_{к,2}$ – температуры кипения чистых компонентов 1 и 2. Выше линии пара расположена область перегретого пара (жидкая фаза отсутствует). Ниже линии жидкости находится область жидкой фазы (паровая фаза отсутствует). Между линией пара и линией жидкости расположена область гетерогенной системы, состоящей из жидкости и равновесного с ней насыщенного пара.

Точки 1, 2, O , 3 и 4 на изобаре соответствуют тем же состояниям системы, которые описаны выше для изотермы. Для изобары также применимо правило рычага и уравнения 3.26...3.28.

3.4.3.2. Реальные растворы

В идеальных растворах интенсивность межмолекулярных взаимодействий совершенно одинакова в чистых компонентах 1 и 2, а также в образующейся смеси между молекулами, то есть $F_{11} = F_{22} = F_{12}$. Но в реальных смесях имеют место межмолекулярные взаимодействия различной интенсивности. Это приводит к отклонению от закона Рауля (уравнения 3.20). В результате линия жидкости уже не имеет форму прямой линии. Искривление ее может быть как в *положительную*, так и в *отрицательную* сторону от линии жидкости для идеальных растворов.

1. Для растворов с *положительным отклонением* характерно разрушение более прочных связей между однородными молекулами чистых *компонентов* и образование менее прочных связей между различными молекулами, то есть $F_{11} > F_{12}$ и $F_{22} > F_{12}$. Поэтому на изотерме при одном и том же составе исходной смеси x_2^0 процесс испарения реальной смеси начинается при более высоком давлении в системе ($p' > p$) и линия жидкости проходит выше прямой $p_1^0 p_2^0$ (рисунок 3.9а).

На изобаре, наоборот, линия жидкости реальных растворов располагается ниже прямой $T_{к,1} T_{к,2}$, то есть при одном и том же составе x_2^0 реальные растворы начинают кипеть при более низкой температуре – $T' < T$ (рисунок 3.9б). Фигуративные точки 1, 2, O, 3, 4 соответствуют тем же состояниям системы, которые обсуждены выше при анализе фазовых диаграмм идеальных растворов.

Образование растворов с положительным отклонением от закона Рауля является эндотермическим процессом. Положительные отклонения проявляются у жидкостей, которые имеют большие различия в дипольных моментах и в чистом виде склонны к ассоциации.

2. Для растворов с *отрицательным отклонением* характерно образование более прочных связей взамен менее прочных связей между одинаковыми молекулами в чистых жидкостях, то есть $F_{11} < F_{12}$ и $F_{22} < F_{12}$. Это затрудняет переход молекул в паровую фазу из раствора. Поэтому на изотерме наблюдается начало кипения при более низком давлении в системе ($p' < p$) (рисунок 3.9в). На изобаре видно (рисунок 3.9г), что жидкость начинает кипеть при более высокой температуре ($T' > T$). Фигуративные точки 1...4 соответствуют состояниям системы, которые рассмотрены выше при анализе фазовых диаграмм идеальных растворов.

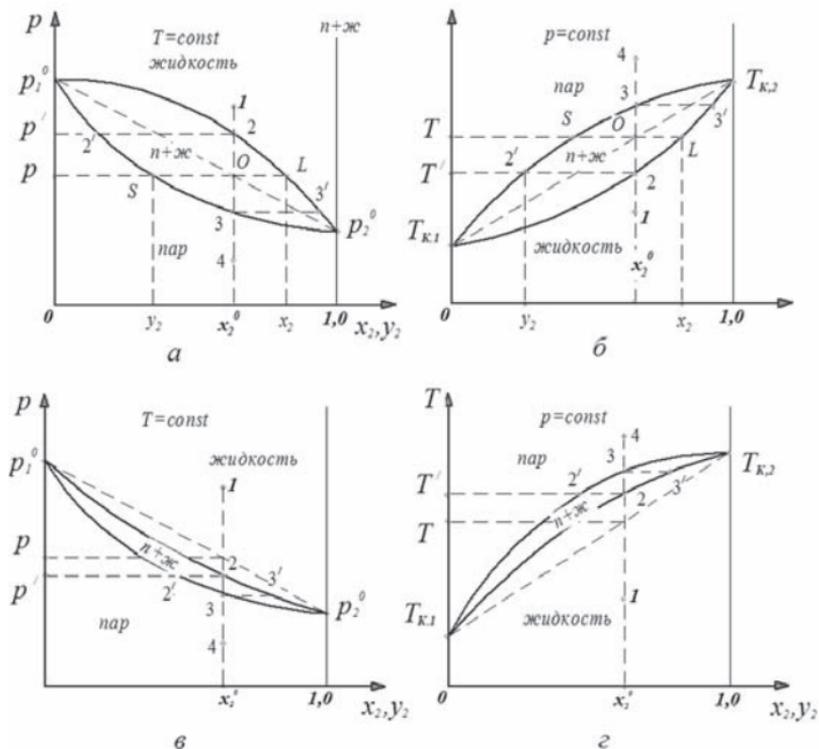


Рисунок 3.9

Изотермы и изобары растворов с положительным (а, б) и с отрицательным (в, г) отклонением от закона Рауля

Образование растворов с отрицательным отклонением от закона Рауля является экзотермическим процессом и сопровождается уменьшением объема системы. Смесей с отрицательным отклонением свойств меньше, чем смесей с положительным отклонением свойств.

3.4.3.3. Реальные растворы с азеотропным составом

Если отклонения свойств растворов от закона Рауля более значительные, то на изотермах и изобарах появляются точки максимума и минимума. Линии жидкости и пара в точках экстремумов не пересекаются, а соприкасаются, то есть имеют общую касательную (рисунок 3.10). Смеси, составы которых определены точками экстремумов, называются *азеотропными смесями*. Азеотропные смеси имеют две особенности:

1) Азеотропный раствор состава x_2^a кипит при постоянной температуре $T_{к,А}$ (рисунок 3.10б); смесь любого другого состава, например, x_2^0 начинает кипеть при одной температуре $T_{нк}$ и полностью выкипает при другой температуре $T_{кк}$.

2) Азеотропный раствор кипит без изменения состава $x_2^a = y_2^a$, в то время как, для любой другой смеси в процессе кипения состав жидкой фазы отличается от состава равновесного пара (например, для смеси состава x_2^0 при температуре T_k $x_2 \neq y_2$) (рисунок 3.10б).

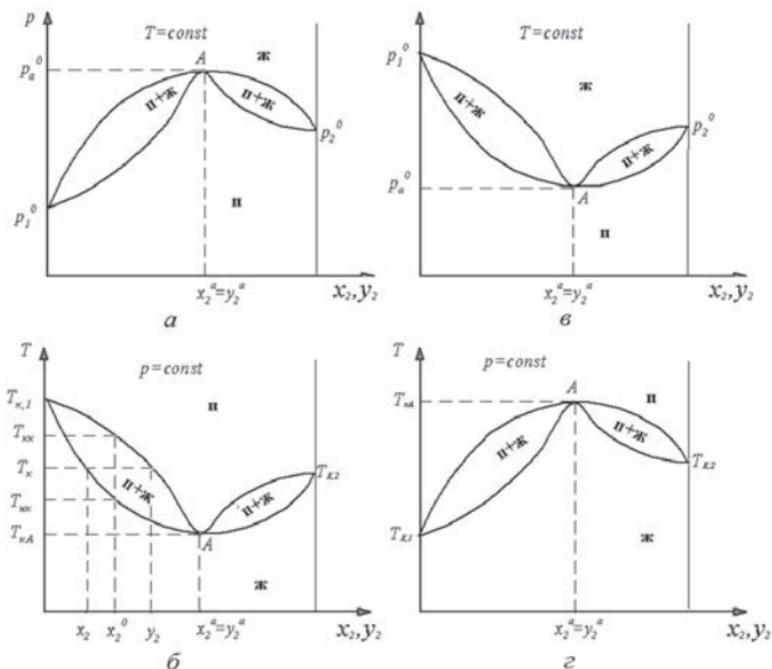


Рисунок 3.10

Изотермы и изобары растворов с азеотропными составами – со значительным положительным (а, б) и отрицательным (в, з) отклонением от свойств идеальных растворов

Точки экстремумов на диаграммах появляются и в тех случаях, если температуры кипения компонентов близки, но химическая природа их сильно отличается. В этом случае $x_2^a \approx 0,5$. При большом различии между температурами кипения компонентов положение экстремума сдвинуто в сторону одного из компонентов системы. Например, минимум на изобаре сдвинут в сторону более низкокипя-

щего компонента (рисунок 3.10б), а максимум на изобаре – в сторону более высококипящего (рисунок 3.10з).

Разрыв более прочных межмолекулярных связей между однородными молекулами и образование менее прочных связей между разнородными молекулами после смешения приводит к образованию растворов с положительным отклонением от законов идеальных растворов. При этом точка азеотропа находится на максимуме изотермы и на минимуме изобары (рисунок 3.10а, б). К таким системам относятся «вода – этанол», «вода – пропанол-2», «вода – пиридин», «хлороформ – этанол», «метанол – ацетон» и другие.

Если межмолекулярные силы в чистых компонентах проявляются слабо, а при смешении между разнородными молекулами становятся значительными, то система имеет отрицательное отклонение от закона Рауля. У них наблюдается минимум на изотерме и максимум на изобаре (рисунок 3.10в, з). Образование таких систем сопровождается выделением теплоты и уменьшением объема смеси. Максимумы на изобаре имеют смеси «хлороформ – ацетон», «вода – HCl», «вода – HNO₃», «диметиловый эфир – HCl» и другие. Следует отметить, что азеотропные смеси с отрицательным отклонением от закона идеальных растворов встречаются меньше, чем смеси с положительным отклонением.

Несмотря на то, что азеотропные смеси имеют одинаковые составы пара и жидкости, постоянную температуру кипения, они не являются химическими соединениями. Об этом свидетельствует изменение их состава с изменением давления. Например, при атмосферном давлении азетропная смесь «вода – HCl» имеет в составе 20,2 % HCl, а при увеличении давления в два раза – 19 % HCl.

3.4.3.4. Методы разделения неограниченно смешивающихся жидкостей

На практике часто возникает необходимость разделения жидких растворов на чистые компоненты, выделения какого-нибудь компонента из сложной смеси или удаления его из смеси, если он присутствует в виде примеси. При решении этих задач опираются на то, что составы жидкости и равновесного с ней пара различны. Для успешного применения этого факта в промышленной и лабораторной практике необходимо знать *законы Гиббса – Коновалова*.

Первый закон: В равновесной системе пар относительно богаче тем компонентом, добавление которого к раствору повышает общее

давление пара, то есть понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

Второй закон: В точках экстремумов на кривых линии пара и жидкости азеотропных смесей составы жидкой и паровой фаз совпадают.

Разделение жидких летучих смесей проводят следующими методами:

- *простая перегонка;*
- *фракционная перегонка;*
- *перегонка с дефлегматором;*
- *ректификация;*
- *перегонка с водяным паром;*
- *перегонка под вакуумом.*

Для понимания сущности этих методов сначала подробно рассмотрим процесс однократного испарения реального раствора с положительным отклонением от идеального. Пусть происходит постепенное повышение температуры системы от T_1 до T_4 (рисунок 3.11). Равновесие в системе обеспечивается тем, что:

- 1) нагревание происходит в закрытом объеме;
- 2) с целью создания условия $p = \text{const}$ с повышением температуры объем системы соответственным образом увеличивается.

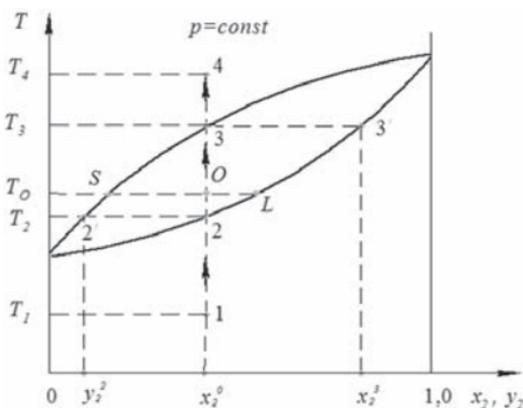


Рисунок 3.11

Изменение состояния равновесия «жидкость – пар» смеси двух летучих жидкостей состава x_2^0 при постепенном повышении температуры

При температуре T_1 (точка 1) исходная система имеет состав x_2^0 и состоит только из одной жидкой фазы. При достижении температу-

ры T_2 (точка 2) появляется первый пузырек пара, который имеет состав y_2^2 .

Нагревание от T_2 до T_0 приводит к образованию определенной порции пара, которая находится в равновесии с жидкой фазой. Если составы даны в массовых долях, то массу жидкой фазы $m_{\text{ж}}$ и массу пара $m_{\text{пар}}$ можно вычислить, применив правило рычага (уравнение 3.28) и зная массу исходной жидкой смеси как $m = m_{\text{пар}} + m_{\text{ж}}$. Состав пара определяют по координате точки S , а состав жидкости – по координате точки L .

При температуре T_3 (точка 3) жидкость полностью выкипает. Последняя капля жидкости имеет состав x_2^3 . Фигуративная точка 4 соответствует системе, состоящей только из одной паровой фазы. Состав его y_2^0 совпадает с составом исходной жидкой смеси x_2^0 .

А. *Простая перегонка.* Установка простой перегонки приведена на рисунке 3.12. Она применяется только тогда, когда два компонента имеют сильно различающиеся температуры кипения. В процессе перегонки в колбе 2 поддерживается постоянное кипение жидкой фазы и непрерывный отбор пара через холодильник 5 в колбу-приемник 7. Сконденсированная в колбе-приемнике 7 жидкость называется *дистиллятом*. Температура кипения смеси контролируется термометром 4.

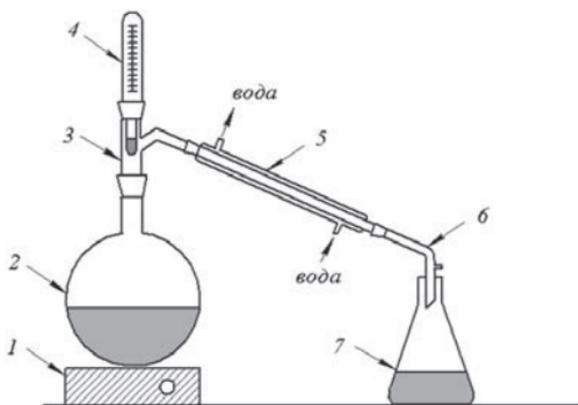


Рисунок 3.12

Установка для перегонки жидких летучих смесей:
1 – нагреватель, 2 – колба, 3 – насадка, 4 – термометр,
5 – холодильник, 6 – алонж, 7 – колба-приемник

В колбе 2 находится исходная жидкая смесь, которая состоит из низкокипящего ($T_{\text{к},1}$) и высококипящего ($T_{\text{к},2}$) компонентов и имеет

состав x_2^0 (рисунок 3.13). До начала перегонки состояние смеси определено фигуративной точкой 1. Нагревание ее до температуры T_1 приводит к образованию первой порции пара состава y_2' , которая конденсируется в холодильнике и превращается в дистиллят того же состава. В нем содержание низкокипящего компонента намного больше, чем в кипящей жидкости. Поэтому после отбора порции дистиллята, жидкая фаза обогащается высококипящим компонентом 2 и для поддержания кипения жидкости приходится повышать ее температуру. Перегонка смеси в интервале температур от T_1 до T_2 приводит к образованию в колбе 2 небольшого количества жидкого остатка, обогащенного высококипящим компонентом и имеющего состав x_2'' . Таким образом, при перегонке фигуративная точка состояния жидкости постепенно перемещается от L' на L'' .

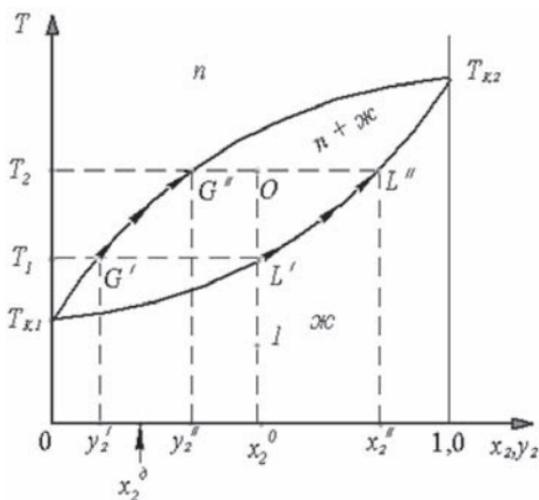


Рисунок 3.13

Изменение состава жидкой и паровой фаз при простой перегонке летучих смесей

С изменением состава кипящей жидкости, изменяется и состав пара над ней. Он также обогащается более высококипящим компонентом 2. Поэтому при перегонке в интервале $T_1 \dots T_2$ состав пара и, соответственно, состав отбираемого дистиллята изменяется от y_2' до y_2'' . В конце перегонки состав дистиллята x_2^0 , который накапливается в колбе-приемнике, оказывается в интервале $y_2' \dots y_2''$ (рисунок 3.13).

Анализ рисунка 3.13 позволяет сделать следующие выводы:

1) разделение компонентов жидких летучих смесей простой перегонкой желательнее только тогда, когда их температуры кипения сильно различаются;

2) простой перегонкой можно получить некоторое количество чистого высококипящего компонента 2, если низкокипящий компонент содержится в смеси в качестве небольшой примеси;

3) низкокипящий компонент 1 в чистом виде простой перегонкой выделить невозможно.

Б. *Фракционная перегонка*. Суть метода заключается в многократном повторении процессов испарения и конденсации:

– перегоняя исходный раствор, разделяют его на несколько фракций, получая 3...5 конденсатов различного состава;

– подвергают аналогичной перегонке каждую фракцию, разделяя их на 2...3 фракции;

– объединяют фракции, имеющие примерно одинаковые составы и разделяют их опять на 2...3 фракции.

Сущность фракционной перегонки объясняет рисунок 3.14.

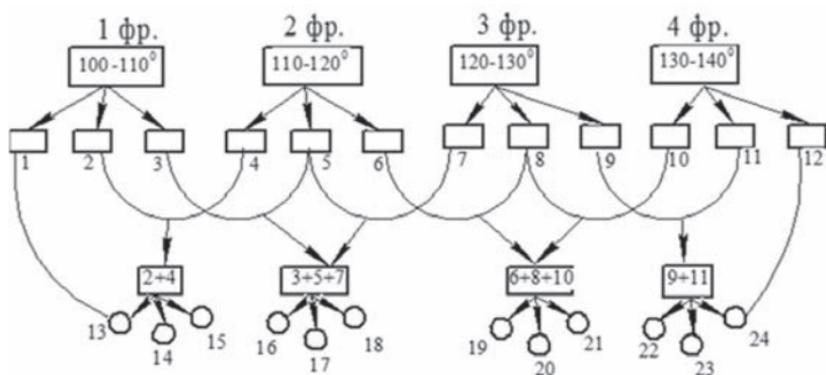


Рисунок 3.14
Схема фракционной перегонки

Как видно из схемы, фракционная перегонка представляет собой длительный и трудоемкий процесс.

В. *Перегонка с применением дефлегматора*. Для улучшения качества разделения компонентов простую перегонку сочетают с дефлегмацией. *Дефлегматор* – это стеклянная насадка, которая вставляется между колбой 2 и холодильником 5 (рисунок 3.15а). Они име-

ют различные конструкции. В лабораторной практике часто применяют «елочные» дефлегматоры. Внутри «елочного» дефлегматора на стенках имеются множество выступов l , на поверхности которых происходит конденсация паров. В процессе перегонки на поверхности выступов образуется пленка жидкого конденсата. Состав пленок конденсата по высоте дефлегматора различен. С увеличением высоты в нем повышается содержание более низкокипящего компонента.

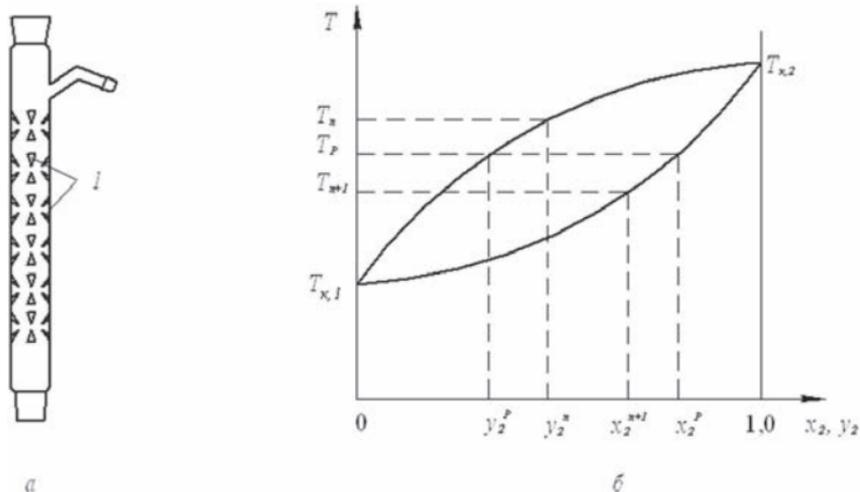


Рисунок 3.15

«Елочный» дефлегматор (а) и описание процесса массообмена между жидкостью и паром на фазовой диаграмме (б)

Сущность процесса заключается в диффузионном обмене вещества между неравновесными фазами (жидкостью и паром), который сопровождается межфазным теплообменом. Пар, прошедший n -й уровень по высоте дефлегматора, имеет температуру T_n и состав y_2^n (рисунок 3.15б). Он поднимается до выступов $(n + 1)$ -го уровня и входит в контакт с жидкой пленкой конденсата, имеющего температуру T_{n+1} и состав x_2^{n+1} . Такая система «пар – жидкость» является неравновесной. За время контакта на уровне $(n + 1)$ система приходит в состояние равновесия:

- пар обогащается низкокипящим компонентом ($y_2^p > y_2^n$) и температура его понижается ($T_p < T_n$);
- жидкость обогащается высококипящим компонентом ($x_2^{n+1} > x_2^p$) и температура ее повышается ($T_p > T_{n+1}$);

– лишняя жидкость из пленки на уровне $(n + 1)$ стекает на уровень n , а пар поднимается на следующий $(n + 2)$ -й уровень.

Процесс частичной конденсации пара на выступах дефлегматора с образованием стекающей вниз жидкости (*флегмы*) называется *дефлегмацией*. В результате тепло- и массообмена по высоте дефлегматора достигается лучшее разделение жидкостей, чем при простой перегонке. Чем ближе температуры кипения разделяемых жидкостей, тем выше должна быть высота дефлегматора.

Г. *Ректификация*. *Ректификация* – это разделение жидких смесей на практически чистые компоненты или на фракции, основанное на непрерывном тепло- и массообмене между неравновесными потоками жидкости и пара. Как и при перегонке с дефлегматором, ректификация происходит в трубчатых колоннах, заполненных специальными *насадками* (*кольца Рашига, седла Берля* и другие), предназначенными для увеличения площади межфазного контакта. В промышленных ректификационных колоннах для контакта жидкости и пара чаще используют специальные устройства, которые представляют собой тарелки различных конструкций (*колпачковые, ситчатые, решетчатые* и другие) (рисунок 3.16).

Принцип работы колонн с насадками такой же, как у дефлегматоров. Только в них эффективность резко возрастает за счет значительного увеличения площади межфазного контакта.

Рассмотрим принцип работы колонны с наиболее распространенными колпачковыми тарелками. В нижней части колонки находится *куб-испаритель*. Образовавшиеся в кубе-испарителе пары проходят через колонну снизу вверх. Пары жидкости, двигаясь по колонне вверх, частично конденсируются на тарелках (рисунок 3.16б). При контакте пара с жидкостью, находящейся на тарелках (*флегмой*), пар несколько охлаждается и частично конденсируется, при этом жидкость на тарелке несколько нагревается и испаряется, то есть происходит тепло- и массообмен. В результате, после прохождения через тарелку, пар обогащается более летучим компонентом, а жидкость на тарелке – менее летучим компонентом. Излишек жидкости из верхней тарелки стекает на внизлежащую тарелку. При достаточном количестве тарелок достигается практически полное разделение двухкомпонентной смеси. Пар, выходящий из колонны, конденсируют в теплообменнике-холодильнике и получают практически чистый легколетучий компонент исходной смеси. Часть его обратно возвращают в колонну в качестве флегмы. Остаток в нижней части колонны представляет собой высококипящий компонент исходной смеси.

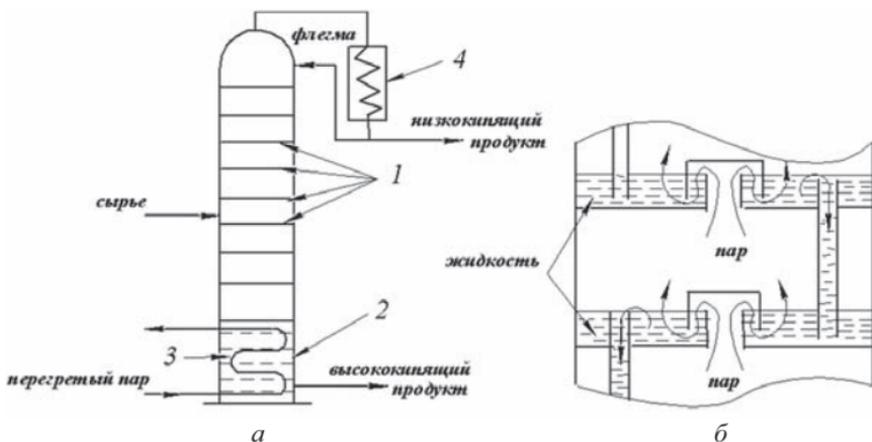


Рисунок 3.16

Разделение летучих смесей методом ректификации:
а – схема ректификационной колонны: 1 – тарелки; 2 – куб колонны;
 3 – нагреватель; 4 – теплообменник-холодильник; *б* – схема движения
 жидкости и пара в тарелках ректификационной колонны

Работа ректификационной колонны происходит в непрерывном режиме. Для этого в колонну постоянно вводится сырье – разделяемая смесь. Оно подается на ту тарелку, состав флегмы которой совпадает или близок к составу сырья. Сверху колонны осуществляется постоянный отвод низкокипящего компонента (или фракции), а из куба-испарителя – высококипящего компонента (или фракции).

Д. Перегонка с водяным паром. Этот метод разделения смесей применяется, когда необходимо выделить какое-либо жидкое нерастворимое в воде вещество из жидкой смеси других, нерастворимых в воде веществ.

Для таких систем общее равновесное давление пара p рассчитывается по уравнению:

$$p = p_B^0 + p_x^0, \quad (3.29)$$

где p_B^0 и p_x^0 – давление насыщенных паров, соответственно, над чистой водой и чистым выделяемым веществом при данной температуре смеси.

Из уравнения 3.29 следует, что $p_B^0 < p > p_x^0$ независимо от относительного количества обеих жидкостей. Поэтому температура кипения смеси ниже, чем температура кипения воды и выделяемого компонента ($T_B > T_{см} < T_x$) при том же внешнем давлении. Таким образом, перегонка с водяным паром при атмосферном давлении происходит всегда при температуре ниже 100 °С. Например, при 101,3 кПа

температура кипения хлорбензола равна 130 °С, воды – 100 °С, а их смеси – 90 °С.

Существует два метода перегонки:

а) воду добавляют непосредственно в куб-испаритель вместе с исходной смесью;

б) пропускают водяной пар через куб-испаритель с исходной смесью, который получают в специальных парогенераторах.

Смесь паров конденсируется в холодильнике и собирается в приемнике, где снова происходит расслаивание на два жидких слоя. Вода и выделенное вещество содержатся в дистилляте в количествах, пропорциональных давлениям их насыщенных паров при температуре перегонки:

$$\frac{n_B}{n_x} = \frac{p_B^0}{p_x^0}, \quad (3.30)$$

где n_B – количество молей воды в конденсате, n_x – количество молей высококипящего вещества. Но так как $n_B = \frac{m_B}{18}$ и $n_x = \frac{m_x}{M_x}$, то

$$\frac{m_B}{m_x} = \frac{p_B^0}{p_x^0} \cdot \frac{18}{M_x}, \quad (3.31)$$

где m_B и m_x – массы воды и выделенного вещества в дистилляте; M_x – молярная масса выделенного вещества.

Отношение $\frac{m_B}{m_x}$ называется *расходным коэффициентом водяного пара*. Оно позволяет рассчитать массу водяного пара, необходимого для перегонки определенной массы высококипящего вещества.

Перегонка с водяным паром особенно пригодна при выделении веществ, которые разлагаются при температуре кипения смеси, но устойчивы до 100 °С.

3.4.3.5. Методы разделения смесей, имеющих азеотропные составы

Очевидно, что разделение азеотропного раствора на чистые компоненты путем фракционной перегонки и ректификации невозможно.

В случае азеотропа с минимумом на изобаре (рисунок 3.17а) фракционная перегонка или ректификация любого состава в дистилляте дает азеотропную смесь, а в остатке происходит концентрирование одного из компонентов. Будет ли это первый или второй компонент, зависит от того, по какую сторону от минимума находится состав исходной смеси. Если она имеет состав x_2^I , то в остатке будет 1-й компонент, а в дистилляте – азеотропный раствор состава x_2^a . Если

состав смеси x_2^{II} , то в кубе собирается 2-й компонент, а в дистилляте – азеотропный раствор.

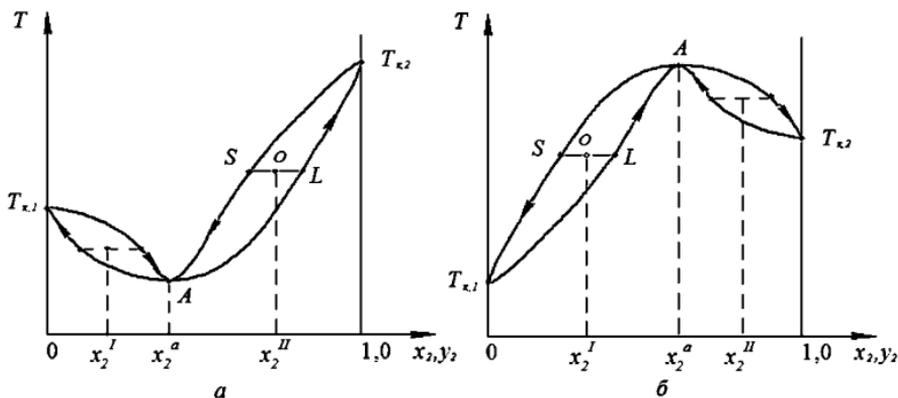


Рисунок 3.17

Направления изменения составов пара и жидкости при фракционной перегонке и ректификации азеотропных смесей с минимумом (а) и с максимумом (б) на изобаре

При разделении смеси с максимумом на изобаре (рисунок 3.17б), наоборот, в остатке всегда будет азеотропная смесь, а в дистилляте один из компонентов: при составе исходной смеси x_2^I – 1-й компонент, а при составе x_2^{II} – 2-й компонент.

Азеотропные растворы могут быть разделены на чистые компоненты химическими методами. Например, удаление воды из азеотропа можно осуществить путем добавления PCl_5 .

Существуют и некоторые технологические методы разделения азеотропных смесей:

1. Перегонка при повышенном или пониженном давлении. Например, этанол и вода при атмосферном давлении дают азеотроп с температурой кипения $78,15^\circ\text{C}$ (температуры кипения компонентов: этанола – $78,3^\circ\text{C}$, воды – 100°C) и состава $x_{\text{спирт}} = 0,965$. Если провести перегонку при 100 мм рт.ст., то содержание спирта в азеотропе повышается до $x_{\text{спирт}} = 0,996$. Температура кипения азеотропа при этом равна $34,2^\circ\text{C}$.

При применении этого метода необходимо руководствоваться законами Вревского (М. С. Вревский, 1911 г.), в которых показано, что зависимость состава пара от температуры определяется соотношением парциальных молярных энтальпий испарения компонентов смеси.

1-й закон: При повышении температуры раствора в равновесном паре повышается относительное содержание того компонента, парциальная молярная энтальпия испарения которого больше.

2 закон: В азеотропной смеси с минимумом на изобаре (максимумом на изотерме) при повышении давления (температуры) возрастает концентрация компонента с большей парциальной молярной теплотой испарения (рисунок 3.18а). В азеотропной смеси с максимумом на изобаре (минимумом на изотерме) при повышении давления (температуры) возрастает концентрация компонента с меньшей парциальной молярной теплотой испарения (рисунок 3.18б).

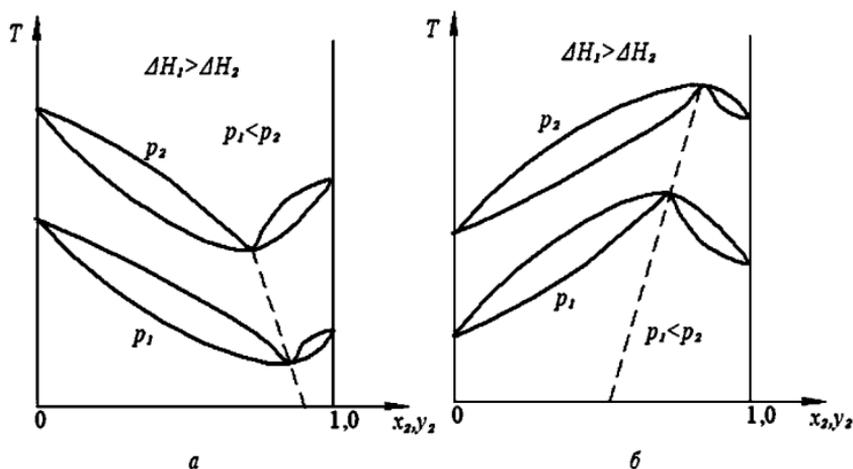


Рисунок 3.18

Зависимость состава азеотропа от давления и молярных энтальпий испарения компонентов

3-й закон: При изменении общего давления состав азеотропной смеси с минимумом на изобаре изменяется в том же направлении, как и состав равновесного пара (рисунок 3.19а), а в системах с максимумом на изобаре – в противоположном направлении (рисунок 3.19б).

Действительно, на рисунке 3.19а составы x_2^{a2} и y_2^2 смещены в одну сторону от x_2^{a1} , а на рисунке 3.18б x_2^{a2} и y_2^2 находятся на разных сторонах от x_2^{a1} .

2. Перегонка с добавлением третьего компонента. Если добавить бензол к смеси «вода – этанол», то образуется двухфазная система, которая кипит при температуре 64,9 °С при атмосферном давлении. Остаток после перегонки является абсолютным спиртом.

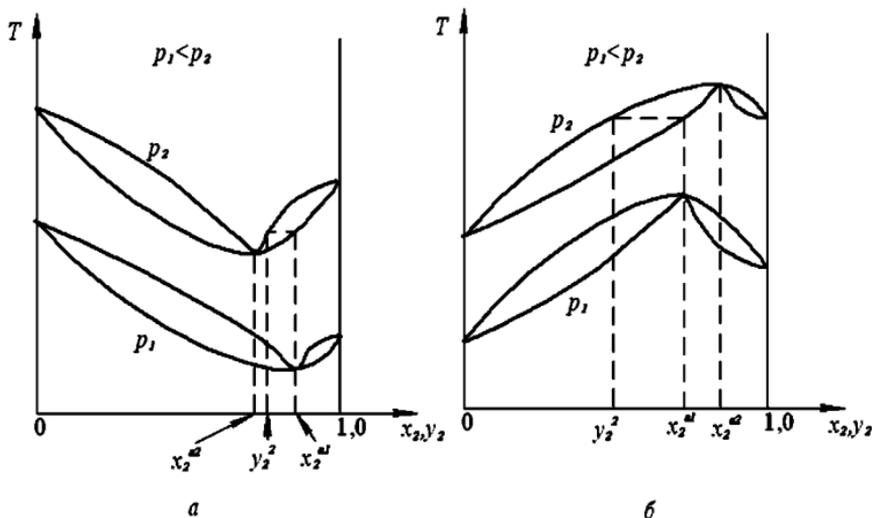


Рисунок 3.19
 Направления изменения составов азеотропа и равновесного пара
 с изменением общего давления в системе

3.4.4. Равновесие «жидкость – жидкость» в системе из ограниченно смешиваемых жидкостей

У ограниченно смешиваемых жидкостей растворимость друг в друге невелика и существует только в определенном температурном интервале. В качестве примера таких систем можно привести системы «анилин – вода», «вода – диэтиловый эфир», «вода – бутиловый спирт» и другие.

На рисунке 3.20 приведена фазовая диаграмма системы, состоящей из ограниченно смешиваемых жидкостей – компонента 1 и компонента 2, которая представляет собой изобару $T = f(x_2)$. По-другому она называется *диаграммой растворимости*.

Исходная смесь имеет состав x_2^0 . После встряхивания при температуре T_1 система расслаивается на два слоя и приходит в состояние равновесия. В слое 1 компонент 2 находится в виде растворенного вещества в компоненте 1. Состояние этого слоя задано фигуративной точкой a_1 . В слое 2, наоборот, компонент 1 находится в виде растворенного вещества в компоненте 2. Состояние слоя 2 описывает фигуративная точка b_1 . Слой 1 и слой 2, находящиеся в состоянии равновесия, называются *сопряженными растворами*. Прямая a_1b_1 , соединяющая фигуративные точки сопряженных фаз, называется

коннодой. Химические потенциалы компонентов в сопряженных растворах равны $\mu_1^{1сл} = \mu_1^{2сл}$ и $\mu_2^{1сл} = \mu_2^{2сл}$.

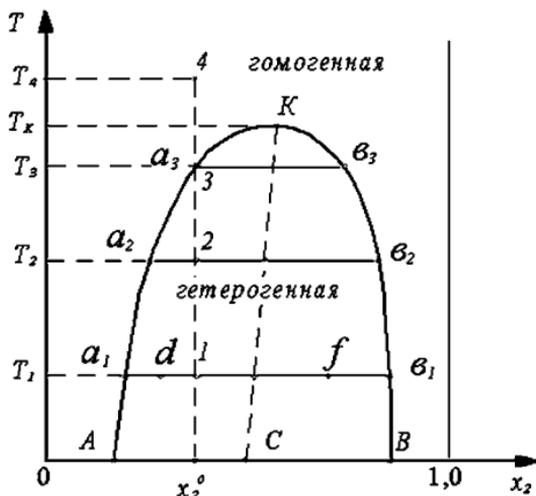


Рисунок 3.20

Диаграмма состояния системы ограниченно смешиваемых жидкостей с верхней КТР

Повышение температуры системы приводит к возрастанию взаимной растворимости компонентов, что видно по положению фигуративных точек $a_2 \dots b_2$ и $a_3 \dots b_3$. Слой 1 обогащается компонентом 2, а слой 2 – компонентом 1. При достижении определенной температуры T_k , которая называется *критической температурой растворения*, ограниченная растворимость переходит в неограниченную. Фигуративная точка К, соответствующая этой температуре, называется *критической точкой растворения* (КТР). Для определения положения КТР на фазовой диаграмме применяют *правило Алексева*: *середины коннод, соединяющие фигуративные точки равновесных растворов, лежат на прямой, проходящей через верхнюю или нижнюю критическую точку* (линия СК на рисунке 3.20).

Кривая АКВ называется *кривой расслоения*. Любая точка на кривой расслоения отражает состав насыщенного раствора. Например, если взять исходную систему состава x_2^0 , то при температуре T_3 исчезает слой 2 и образуется насыщенный раствор. На кривой АК лежат фигуративные точки насыщенных растворов слоя 1, а на кривой ВК – слоя 2. В точке 4 система гомогенна. Таким образом, на

рисунке 3.20 любая точка под кривой расслоения соответствует гетерогенной системе, имеющей два слоя. Все точки выше кривой расслоения относятся к гомогенным системам.

При изотермическом изменении состава исходной смеси (точки d и f) составы сопряженных фаз не меняются (точки a_1 и b_1), но соотношение масс (соотношение количества молей) слоя 1 и слоя 2 претерпевает изменение, которое определяется *правилом рычага* (рисунок 3.19):

$$\frac{m_d^{1\text{сл}}}{m_d^{2\text{сл}}} = \frac{db_1}{a_1d} \quad \text{и} \quad \frac{m_f^{1\text{сл}}}{m_f^{2\text{сл}}} = \frac{fb_1}{a_1f}, \quad (3.32)$$

где $m_d^{1\text{сл}}$ и $m_d^{2\text{сл}}$ – массы слоев в состоянии, соответствующем точке d ; $m_f^{1\text{сл}}$ и $m_f^{2\text{сл}}$ – массы слоев в состоянии, соответствующем точке f ; db_1, a_1d, fb_1, a_1f – длины соответствующих отрезков на диаграмме растворимости.

Существуют системы с верхней КТР (рисунок 3.20) и с нижней КТР (рисунок 3.21а). Положение их определяется знаком теплового эффекта смешения жидкостей (ΔH). Если $\Delta H > 0$, то, согласно принципу Ле Шателье, система имеет верхнюю КТР. При $\Delta H < 0$ появляется нижняя КТР.

Известны системы, которые имеют одновременно и верхнюю и нижнюю КТР («вода – никотин») (рисунок 3.21б). Для данной системы в рассматриваемом интервале температур изменяется знак теплового эффекта смешения.

Иногда в системе лишь намечается верхняя и нижняя КТР (рисунок 3.21в). Верхняя КТР не достигается, так как система закипает; нижняя КТР не достигается из-за замерзания смеси.

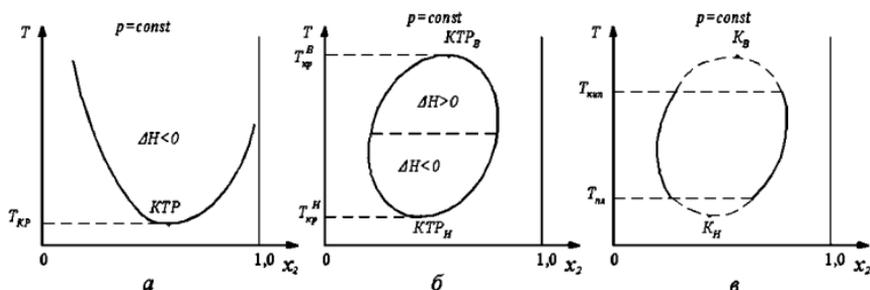


Рисунок 3.21

Различные формы фазовых диаграмм ограниченно смешиваемых жидкостей:
 a – с нижней КТР, $б$ – с верхней и нижней КТР,
 $в$ – верхняя и нижняя КТР не достигается

3.4.5. Равновесие «твердое тело – жидкость» в двухкомпонентных системах

При равновесии «твердое тело – жидкость» компонент 1 и компонент 2 образуют гомогенную жидкую фазу, но в твердой фазе возможны следующие состояния:

- неограниченная растворимость с образованием твердых растворов (сплавы Au – Ag, Au – Pt, соли NaCl – NaBr и другие);
- взаимная нерастворимость (нафталин – фенол, CuCl – KCl, Pb – Sn и другие).

Для построения фазовых диаграмм подобных систем применяют один из методов физико-химического анализа – *термический анализ*. *Термический анализ* – это совокупность методов определения температуры, при которой в равновесной системе изменяется число фаз.

При построении фазовой диаграммы методом термического анализа расплав или раствор постепенно охлаждают, фиксируя температуру системы во времени. По изломам, появляющимся на кривой охлаждения, определяют температуры появления или исчезновения равновесной фазы. Характерные кривые охлаждения приведены на рисунке 3.22.

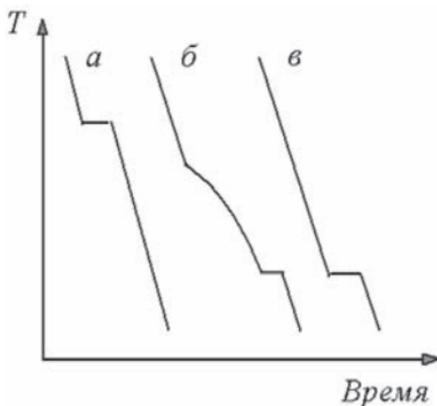


Рисунок 3.22.

Кривые охлаждения индивидуального вещества (а), неэвтектической смеси (б) и эвтектической смеси (в)

Имея смеси двух веществ различного состава и проводя термический анализ, можно получить фазовую диаграмму в координатах «состав – температура» (рисунок 3.23б). На рисунке 3.23а приведены кривые охлаждения чистого первого компонента, смесей состава x'_2 и

x_2'' , чистого второго компонента, по которым построена диаграмма плавкости (рисунок 3.23б).

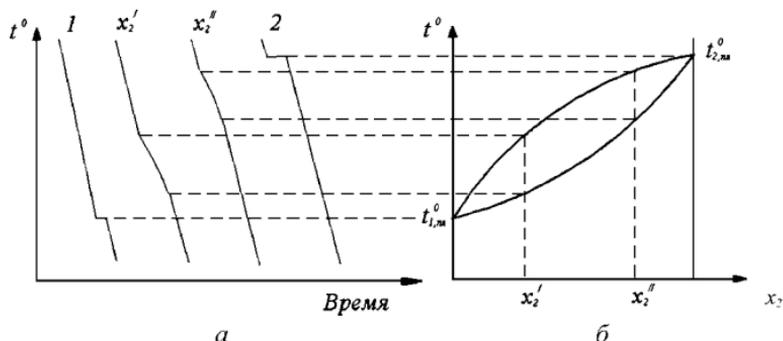


Рисунок 3.23

Построение по кривым охлаждения (а) диаграммы плавкости (б) двухкомпонентных систем

3.4.5.1. Системы с взаимно неограниченно растворимыми компонентами в твердом и жидком состояниях

Твердые растворы бывают двух типов:

1. *Твердые растворы замещения*, в которых атомы или ионы одного компонента располагаются в узлах кристаллической решетки вместо атомов или ионов второго компонента. Они образуются, если кристаллические решетки веществ однотипны и радиусы атомов или ионов различаются не намного (рисунок 3.24а). Например, в сплаве золото-серебро $r_{Ag} = 1,26 \text{ \AA}$ и $r_{Au} = 1,36 \text{ \AA}$. У обоих металлов кристаллическая решетка – гранецентрированная кубическая.

2. *Твердые растворы внедрения*, в которых молекулы или атомы одного компонента равномерно располагаются в пустотах между узлами кристаллической решетки второго компонента. Они могут образоваться только при условии, если размеры атомов или молекул растворяемого вещества относительно невелики (рисунок 3.24б). Например, в сплавах металлов диаметр атома растворяемого металла не должна превышать 0,6 диаметра атомов основного металла. По мере накопления внедряемого вещества устойчивость кристаллической решетки основного металла уменьшается. Поэтому концентрация растворяемого вещества не может быть выше некоторого предела.

Фазовая диаграмма равновесия «твердое тело – жидкость» твердых растворов приведена на рисунке 3.25. На диаграмме верхняя

кривая называется *ликвидусом*. *Ликвидус* – это совокупность фигуративных точек, соответствующих состоянию насыщенных растворов. Нижняя кривая называется *солидусом*. *Солидус* – это совокупность фигуративных точек, соответствующих температуре начала плавления твердых растворов. Выше ликвидуса система находится в жидком состоянии, ниже солидуса – в виде твердого раствора. В области между солидусом и ликвидусом система гетерогенна – состоит из жидкого раствора (расплава) и кристаллов.

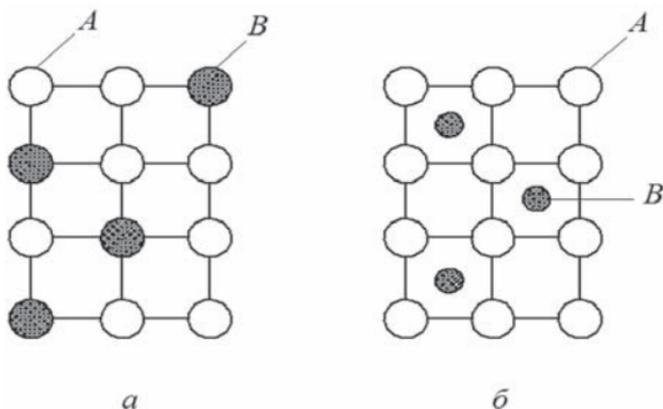


Рисунок 3.24

Схемы кристаллической решетки твердых растворов замещения (а) и внедрения (б) веществ А и В

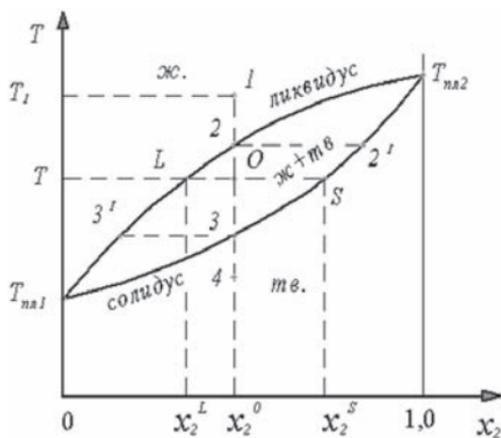


Рисунок 3.25

Фазовая диаграмма системы с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состояниях

При анализе фазовой диаграммы рассмотрим изменения состояния системы в процессе охлаждения от точки 1 до точки 4. В точке 1 система жидкая и однородная. В точке 2 из жидкости выделяется первый кристалл, состав которого определен точкой 2'. По мере охлаждения выделившиеся кристаллы постепенно увеличиваются в размерах. За изменением состава кристаллов можно следить по фигуративным точкам на линии солидуса. С понижением температуры они смещаются от точки 2' к точке 3. Поэтому в растущем кристалле внутренние слои богаче компонентом 2, а в составе наружных слоев содержание его меньше.

В точке O система состоит из жидкого раствора (расплава) и определенного количества кристаллов. Состав раствора (расплава) x_2^L определяет точка L , а состав верхнего слоя кристаллов x_2^S – точка S . Соотношение масс жидкой и твердой фаз вычисляют по правилу рычага

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{OS}{LO} \quad \text{или} \quad \frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{x_2^S - x_2^0}{x_2^0 - x_2^L}, \quad (3.33)$$

где $m_{\text{ж}}$, $m_{\text{ТВ}}$ – массы расплава и равновесных кристаллов; OS , LO – длины соответствующих отрезков на диаграмме; x_2^L , x_2^S – составы равновесных фаз в массовых долях; x_2^0 – массовая доля компонента 2 в исходном твердом растворе.

Точка 3 соответствует состоянию системы, когда исчезает последняя капля раствора (расплава), состав которой находят по точке 3'. В точке 4 система представляет собой твердый раствор с составом x_2^0 .

3.4.5.2. Системы с взаимно нерастворимыми компонентами в твердом состоянии

Часто вещества, взаимно неограниченно растворимые в жидкой фазе, обладают ограниченной растворимостью в твердом состоянии (система «фенол – нафталин», «LiCl – KCl»). Такими свойствами обладают многие водные растворы солей, которые используются в технологических установках в качестве хладоагентов (растворы NaCl, MgCl₂, CaCl₂, и другие). Типичная фазовая диаграмма таких систем, построенная методом термического анализа, приведена на рисунке 3.26.

На диаграмме верхние две линии – *линии ликвидуса*, а горизонтальная линия на уровне T_E – *линия солидуса*.

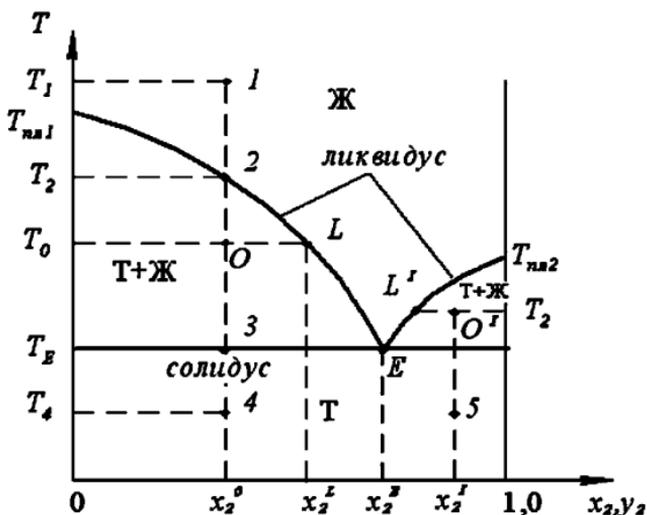


Рисунок 3.26

Фазовая диаграмма системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком состоянии и нерастворимы в твердом состоянии

Если постепенно охладить жидкий гомогенный раствор состава x_2^0 от температуры T_1 до T_4 , то система претерпевает следующие изменения.

Точка 1 соответствует жидкой гомогенной системе с составом x_2^0 . В точке 2 начинается процесс кристаллизации и появляется первый кристалл компонента 1. При дальнейшем понижении температуры продолжается выделение и рост его кристаллов. В состоянии, определенной фигуративной точкой O , система состоит из раствора (расплава) и определенного количества кристаллов компонента 1. Соотношение масс твердой и жидкой фаз находят по правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{T_0 O}{O L} \quad \text{или} \quad \frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{x_2^0}{x_2^E - x_2^0}. \quad (3.34)$$

Состав жидкой фазы находят по точке L .

При достижении температуры T_E система также гетерогенна, то есть состоит из расплава состава x_2^E и определенного количества крупных кристаллов компонента 1. Соотношение их масс определяют по правилу рычага по отрезкам $T_E 3$ и $E 3$ или по составам как

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{ТВ}}} = \frac{x_2^0}{x_2^E - x_2^0}. \quad (3.35)$$

При температуре T_E происходит быстрая кристаллизация расплава состава x_2^E . Как видно из рисунка 3.26, кристаллизация проис-

ходит не в интервале температур, а строго при одной температуре T_E . В процессе кристаллизации состав образовавшихся кристаллов совпадает с составом равновесного расплава x_2^E . Смесь двух компонентов, которая имеет определенную температуру плавления и одинаковые составы равновесных фаз – расплава и кристаллов – называется *эвтектической смесью*. Кристаллы такой смеси в процессе быстрой кристаллизации не успевают расти. В результате образуется очень высокодисперсная смесь кристаллов компонента 1 и компонента 2. Иногда мельчайшие кристаллики индивидуальных компонентов срастаются друг с другом. Поэтому в точке 4 система находится в твердом виде и состоит из крупных кристаллов компонента 1 и высокодисперсных кристаллов эвтектической смеси.

Если в смеси компонента 2 больше, чем в эвтектической смеси (например, смесь состава x_2^I), то в гетерогенной области (точка O^I) твердую фазу представляют уже кристаллы компонента 2. Поэтому охлаждение расплава состава x_2^I до состояния, определяемой точкой 5, дает твердую фазу, состоящую из крупных кристаллов компонента 2 и высокодисперсных кристаллов эвтектической смеси.

В некоторых случаях двухкомпонентные системы образуют химические соединения. Это тоже можно обнаружить с помощью фазовых диаграмм. Например, если два вещества образуют химическое соединение, плавящееся *конгруэнтно* (без разложения), то диаграмму состояния можно рассматривать как сочетание двух отдельных диаграмм, каждая из которых имеет свою эвтектическую точку E_1 и E_2 (рисунок 3.27а).

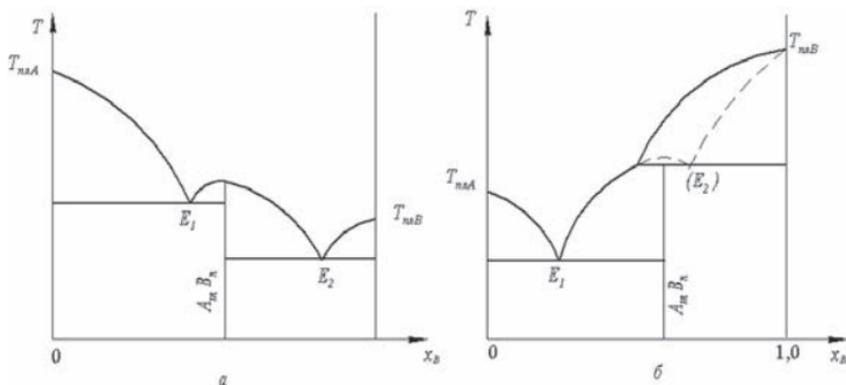


Рисунок 3.27

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем, образующих химическое соединение, плавящиеся конгруэнтно (а) и инконгруэнтно (б)

Часто образовавшиеся кристаллы химического соединения при нагревании начинают разлагаться, не достигнув температуры его плавления. При этом они распадаются на кристаллическую и жидкую фазу различного состава. Такое плавление называется *инконгруэнтным плавлением*. Тогда на фазовой диаграмме появляется скрытый максимум (рисунок 3.27б).

Водно-солевые системы, используемые в качестве хладоагентов на промышленных установках (рассолы «вода – NaCl», «вода – CaCl₂» и другие), имеют диаграммы состояния, аналогичные рисунку 3.26. Эвтектическая смесь в этом случае называется *криогидратом*, а температура его плавления – *криогидратной точкой*. Криогидраты представляют собой смесь мельчайших кристалликов льда и соли. Они имеют низкие и постоянные температуры плавления, обладают высокой теплоемкостью. Поэтому их применяют в качестве охлаждающих составов.

Таблица 3.1 Температуры плавления и составы некоторых криогидратов

Соль	Криогидратная температура, °С	Безводная соль в составе криогидрата, % масс
KCl	-11,1	19,8
NH ₄ Cl	-16,0	19,4
NaCl	-21,2	22,42
NaBr	-24,0	41,3
CuCl ₂	-40,0	36,3
CaCl ₂	-55,0	29,9

3.5. Диаграммы состояния трехкомпонентных систем

Трехкомпонентные системы могут быть однофазные (гомогенные) и двухфазные (гетерогенные).

При $k = 3$ и $n = 2$ число степеней свободы будет $f = k - \varphi + 2 = 5 - \varphi$.

А. *Неограниченная взаимная растворимость компонентов*. В этом случае $f_{\max} = 5 - 1 = 4$ и диаграмма состояния должна изображаться в четырехмерном пространстве.

Поэтому для построения фазовой диаграммы в трехмерном пространстве принимают либо $T = \text{const}$ (изотерма), либо $p = \text{const}$ (изобара). Тогда $f = 3 + 1 - 1 = 3$. В этом случае фазовая диаграмма представляет собой трехгранную призму, в основании которой лежит равносторонний треугольник состава, а по высоте – температура систе-

мы (изобара) или давление (изотерма). Изотермы трехкомпонентных систем менее распространены, так как на взаимную растворимость более значительное влияние оказывает температура.

Сечение изобары при $T = \text{const}$ дает равносторонний треугольник состава, которая является фазовой диаграммой трехкомпонентной системы в изобарно-изотермических условиях (рисунок 3.28). Фигуративные точки на вершинах соответствуют чистым компонентам А, В и С, а точки на сторонах (D, E, F) – составам двухкомпонентных систем АВ, ВС и АС. Любая фигуративная точка внутри треугольника ABC соответствует трехкомпонентной системе (например, точка O).

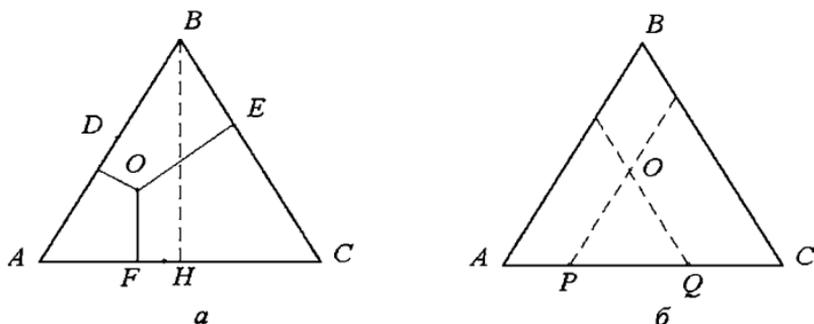


Рисунок 3.28

Определение состава трехкомпонентной системы по методу Гиббса (а) и по методу Розебома (б)

Для определения состава трехкомпонентных систем с помощью треугольной диаграммы применяют два метода.

1. *Метод Гиббса.* Метод основан на том, что сумма длин перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри равностороннего треугольника на его стороны равна высоте треугольника ($OD + OE + OF = BH$).

На рисунке 3.28а длина отрезка OE пропорциональна концентрации компонента А, OF – концентрации В, OD – концентрации С.

Высота треугольника пропорциональна сумме массовых долей всех трех компонентов, то есть 100 %. Массовые доли компонентов в процентах (ω_i) определяются исходя из соотношений:

$$\frac{OE}{BH} = \frac{\omega_A}{100}, \quad \frac{OF}{BH} = \frac{\omega_B}{100} \quad \text{и} \quad \frac{OD}{BH} = \frac{\omega_C}{100}. \quad (3.36)$$

2. *Метод Розебома.* Через фигуративную точку внутри треугольника проводят две прямые, параллельные двум его сторонам.

При этом третья сторона разбивается на три отрезка AP , PQ и QC (рисунок 3.28б). Длина отрезка AP пропорциональна концентрации компонента C , PQ – концентрации B , QC – концентрации A . Длина стороны AC пропорциональна сумме концентраций всех компонентов, то есть 100 %. Массовые доли компонентов в процентах (ω_i) определяют из соотношений:

$$\frac{\omega_A}{100} = \frac{QC}{AC}, \quad \frac{\omega_B}{100} = \frac{PQ}{AC} \quad \text{и} \quad \frac{\omega_C}{100} = \frac{AP}{AC}. \quad (3.37)$$

Б. *Ограниченная взаимная растворимость компонентов.* Если компоненты A и B , B и C неограниченно растворимы, а компоненты A и C ограниченно растворимы, то на диаграмме появляется гетерогенная область, ограниченная линией расслоения – кривая a_1kb_1 (рисунок 3.29).

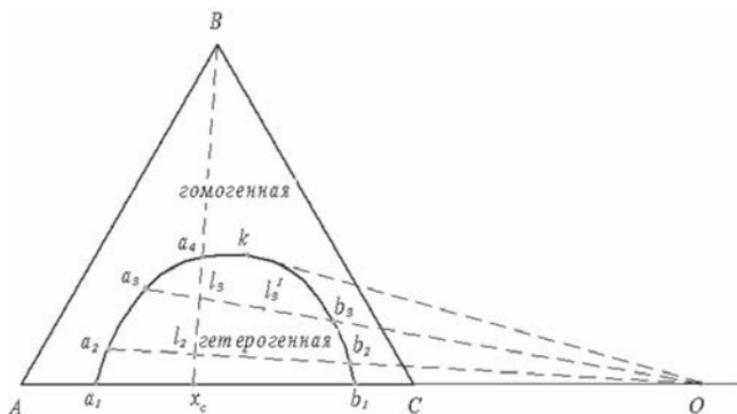


Рисунок 3.29

Фазовая диаграмма трехкомпонентной системы с ограниченной взаимной растворимостью компонентов A и C

Смешение компонентов A и C приводит к образованию жидкой системы, состоящей из двух слоев, один из которых представляет собой насыщенный раствор вещества C в растворителе A (точка a_1), а другой – насыщенный раствор вещества A в растворителе C (точка b_1) (см. раздел 3.4.4).

Введенное в систему третье вещество B (точка l_2) перераспределяется между слоями. Поскольку растворимость его в веществе A выше, а в веществе C ниже, то соответствующая коннода a_2b_2 непараллельна стороне AC .

Правило Тарасенкова: продолжения всех коннод пересекаются в одной точке (точка O).

Добавление следующей порции вещества B (точка l_3) приводит к образованию сопряженных слоев, в которых концентрации компонентов можно найти по фигуративным точкам a_3 и b_3 . Постепенно прибавляя вещество B можно дойти до состояния системы, которая соответствует фигуративной точке a_4 . В этом состоянии исчезает второй слой и образуется гомогенный раствор, в котором растворителем является вещество A , а растворенными веществами – компоненты B и C .

Таким образом, на одной части кривой расслоения ($a_1\dots k$) расположены фигуративные точки состава насыщенных растворов, в которых растворителем является вещество A . В другой части ($b_1\dots k$) находятся фигуративные точки состава насыщенных растворов в растворителе C . Касательная к кривой расслоения, проведенная из точки O , в точке касания дает точку k . Точка k соответствует составу трехкомпонентной смеси, при котором составы равновесных фаз становятся одинаковыми и система переходит в гомогенное состояние.

Как и в случае двухкомпонентных систем с ограниченной растворимостью (раздел 3.4.4), при изменении состава трехкомпонентной системы вдоль конноды a_3b_3 от точки l_3 к точке l_3^I происходит изменение только соотношения масс сопряженных слоев, а составы их остаются неизменными. Действительно, по правилу рычага

$$\frac{m_A}{m_C} = \frac{l_3 b_3}{a_3 l_3^I} \quad \text{и} \quad \frac{m_3^I}{m_3} = \frac{l_3^I b_3}{a_3 l_3^I}, \quad (3.38)$$

где m_A и m_C – массы слоев с растворителем A и с растворителем C в состоянии, соответствующей точке l_3 ; m_A^I и m_C^I – массы слоев в состоянии, соответствующей точке l_3^I .

На практике встречаются трехкомпонентные системы, в треугольной диаграмме которых могут находиться одна, две или три гетерогенные области (рисунок 3.30).

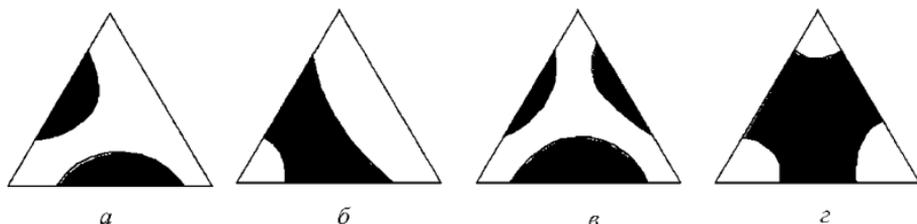


Рисунок 3.30

Различные формы фазовых диаграмм трехкомпонентных систем с ограниченной растворимостью компонентов

Треугольные диаграммы состава трехкомпонентных систем находят широкое применение в процессе *экстракции*.

На практике часто возникают проблемы, связанные с необходимостью:

- извлечь целевое вещество из раствора;
- удалить примесь какого-либо вещества из раствора.

В этих случаях прибегают к методу *экстракции*.

Экстракция – извлечение из многокомпонентного раствора одного или нескольких компонентов с помощью другого растворителя, которая практически не смешивается с данным раствором и обладает способностью избирательно растворять целевые компоненты, находящиеся в его составе.

Пусть целевой компонент B растворен в растворителе C . Добавляем растворитель A . Образуется двухфазная система, в которой вещество B перераспределяется между фазами согласно *закона распределения*: *отношение концентрации третьего компонента в двух равновесных жидких фазах является величиной постоянной и не зависит от количества этого компонента.*

$$K_p = \frac{x_B^A}{x_B^C}, \quad (3.39)$$

где K_p – коэффициент распределения; x_B^A и x_B^C – концентрация вещества B в равновесных фазах.

Логарифмирование уравнения 3.39 дает зависимость:

$$\ln x_B^A = \ln K_p + \ln x_B^C. \quad (3.40)$$

Из графика линейной зависимости $\ln x_B^A = f(\ln x_B^C)$ можно найти значение K_p .

С помощью закона распределения можно подобрать оптимальные условия для экстрагирования.

К процессу экстрагирования относится извлечение целевого вещества с помощью растворителя не только из раствора, но и из твердых объектов. В этом случае для интенсификации процесса твердый объект подвергают измельчению и перемешиванию в соответствующем растворителе – диэтиловом эфире, бензоле, метаноле, этаноле, ацетоне и др. Простейший вид экстрагирования – извлечение вещества водой – называется *выщелачиванием*.

Из закона распределения следует, что экстрагированием нельзя достичь 100 %-ного извлечения целевого вещества. Но полнота экстрагирования будет намного больше, если раствор или твердый объект обрабатывать многократно малыми порциями растворителя, чем один раз всем его объемом.

4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

По возможности протекания в прямом и обратном направлениях различают химические реакции:

1) *необратимые*, которые идут практически до конца в предполагаемом направлении (например, процесс горения топлива);

2) *обратимые*, которые могут идти одновременно как в предполагаемом направлении, так и в обратном направлении.

В разделе 2.4 было отмечено, что через некоторое время после начала обратимой реакции устанавливается состояние *химического равновесия*. После достижения химически равновесного состояния концентрации компонентов перестают меняться и остаются постоянными во времени при неизменных внешних условиях. Для химического равновесия характерны следующие признаки:

1) равенство скоростей прямой и обратной реакций;

2) постоянство концентраций (парциальных давлений) компонентов при постоянстве внешних условий;

3) подвижность, то есть способность самопроизвольно восстанавливаться при небольших смещениях;

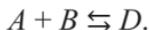
4) при $p, T = \text{const}$ величина G достигает минимального значения ($dG = 0$ или $\Delta G = 0$);

5) равновесие достигается как прямым, так и обратным течением реакции.

4.1. Кинетический подход

к описанию химического равновесия

Рассмотрим энергетическую диаграмму химической реакции (рисунки 4.1):



Для этой реакции:

$$k_{\text{пр}} = A_{\text{пр}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{\text{пр}}}{RT}}, \quad (4.1)$$

$$k_{\text{обр}} = A_{\text{обр}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{\text{обр}}}{RT}}. \quad (4.2)$$

Следовательно, при данной температуре прямая и обратная реакции имеют вполне определенные значения констант скорости. В обратимых реакциях кинетические кривые имеют вид, приведенный

на рисунке 4.2а. Из рисунка видно, что после достижения времени t_p концентрации компонентов остаются неизменными.

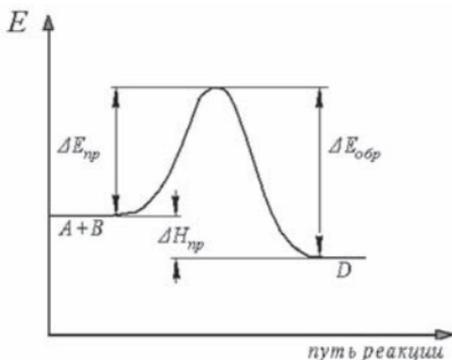


Рисунок 4.1

Энергетическая диаграмма обратимой химической реакции

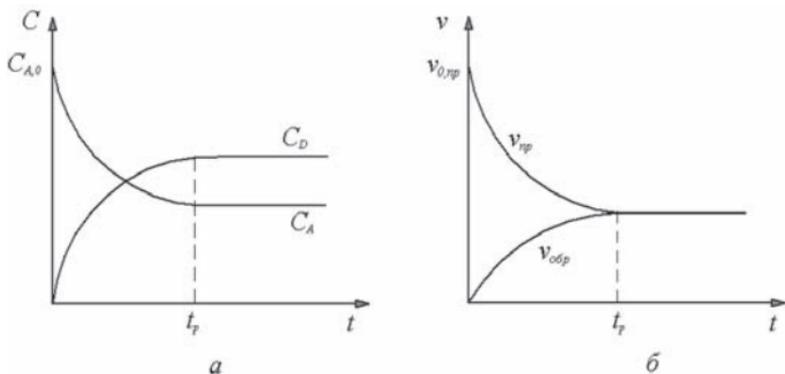


Рисунок 4.2

Кинетические кривые (а) и зависимости скорости прямой и обратной реакций от времени (б) для обратимой реакции

Согласно закону действия масс

$$v_{пр} = k_{пр} C_A C_B, \quad (4.3)$$

$$v_{обр} = k_{обр} C_D. \quad (4.4)$$

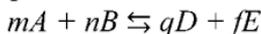
После установления равновесия через время t_p достигается равенство скоростей $v_{пр} = v_{обр}$ (рисунок 4.2б). Тогда из (4.3) и (4.4) следует

$$k_{пр} C_A C_B = k_{обр} C_D, \quad (4.5)$$

$$K_c = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{C_D}{C_A \cdot C_B}, \quad (4.6)$$

где $K_c = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$ – константа химического равновесия, определенная по равновесным концентрациям компонентов C_A , C_B и C_D .

В общем случае для реакции



константа равновесия определяется через концентрации компонентов по следующему выражению:

$$K_c = \frac{C_D^q \cdot C_E^f}{C_A^m \cdot C_B^n}, \quad (4.7)$$

где C_A , C_B , C_D , C_E – равновесные концентрации компонентов.

Таким образом, K_c – это параметр, характерный для реакционной системы при данной температуре, определяющий соотношение концентраций компонентов в состоянии химического равновесия.

Если реакция протекает в газовой фазе, то вместо концентраций используют парциальные давления компонентов системы. Для приведенной выше равновесной реакции константу равновесия можно определять также через парциальные давления p_i и мольные доли x_i компонентов в состоянии равновесия

$$K_p = \frac{p_D^q \cdot p_E^f}{p_A^m \cdot p_B^n} \quad \text{и} \quad K_x = \frac{x_D^q \cdot x_E^f}{x_A^m \cdot x_B^n}. \quad (4.8)$$

Параметры K_p , K_c и K_x связаны следующим соотношением

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x p^{\Delta n}, \quad (4.9)$$

где $\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}$ – изменение количества молей компонентов в ходе реакции, то есть для приведенной реакции:

$$\Delta n = (q + f) - (m + n).$$

Таким образом, значения K_c и K_p зависят от температуры и от природы компонентов реакционных систем. На константу равновесия K_x оказывает влияние еще и общее давление в системе.

Из уравнений 4.1 и 4.2 следует:

$$\ln k_{\text{пр}} = \ln A_{\text{пр}} - \frac{\Delta E_{\text{пр}}}{RT} \quad \text{и} \quad \ln k_{\text{обр}} = \ln A_{\text{обр}} - \frac{\Delta E_{\text{обр}}}{RT}.$$

Откуда:

$$\ln \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \ln \frac{A_{\text{пр}}}{A_{\text{обр}}} - \frac{\Delta E_{\text{пр}} - \Delta E_{\text{обр}}}{RT}.$$

Так как $\Delta E_{\text{пр}} - \Delta E_{\text{обр}} = \Delta H_{\text{пр}}$, то

$$\ln K_p = \ln \frac{A_{\text{пр}}}{A_{\text{обр}}} - \frac{\Delta H_{\text{пр}}}{RT}, \quad (4.10)$$

где $\Delta H_{\text{пр}}$ – тепловой эффект прямой реакции.

Из полученного уравнения (4.10) следует, что зависимость $\ln K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет вид прямой линии и для нее $\text{tg } \alpha = \frac{\Delta H_{\text{пр}}}{R}$ (рисунок 4.3). Величину теплового эффекта прямой реакции определяют как $\Delta H_{\text{пр}} = R \cdot \text{tg } \alpha$.

Для оценки значения $\Delta H_{\text{пр}}$ аналитическим методом находят значение K_p при двух разных температурах и проводят вычисления по формуле 4.11:

$$\Delta H_{\text{пр}} = \frac{R \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (4.11)$$

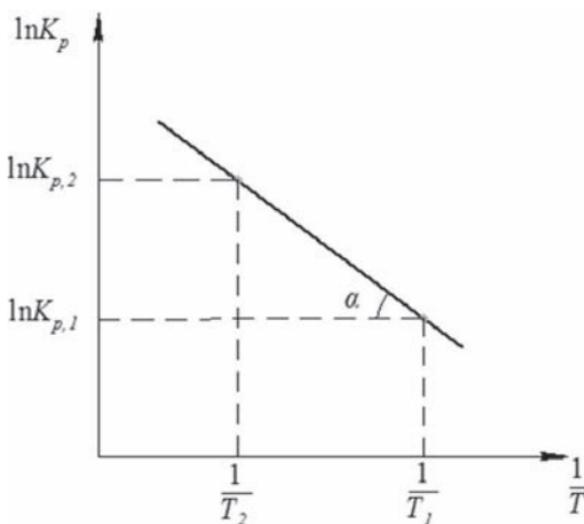


Рисунок 4.3

Определение теплового эффекта прямой эндотермической реакции ($\Delta H_{\text{пр}} > 0$)

Уравнение (4.11) называется интегральным выражением *уравнения изобары химической реакции*. Она связывает константы равновесия одной и той же реакции при двух разных температурах. Необходимо отметить, что при изменении температуры общее давление должно оставаться постоянным.

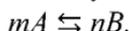
Если при изменении температуры объем системы сохраняется постоянным, то взаимосвязь параметров выражается через *изохору химической реакции*

$$\Delta U_{np} = \frac{R \ln \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (4.12)$$

Такие реакции обычно реализуются в жидкой фазе и встречаются в твердофазных реакциях.

4.2. Термодинамика химического равновесия

Рассмотрим простую равновесную газофазную систему:



Химические потенциалы компонентов такой системы определяются уравнением (1.60):

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln \tilde{p}_i.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta G &= n\mu_B - m\mu_A = n\mu_B^0 + nRT \ln \tilde{p}_B - m\mu_A^0 - mRT \tilde{p}_A = \\ &= (n\mu_B^0 - m\mu_A^0) + RT \ln \frac{p_B^n}{p_A^m}. \end{aligned}$$

Разность в скобках в правой части выражения представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса ΔG_T^0 при протекании прямой реакции

$$\Delta G_{p,T} = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{p_B^n}{p_A^m}. \quad (4.13)$$

В равновесном состоянии система имеет минимальное значение свободной энергии и $\Delta G_{p,T} = 0$. Тогда из уравнения 4.13 следует:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln \frac{p_B^n}{p_A^m},$$

где $(p_A)_{\text{равн}}$ и $(p_B)_{\text{равн}}$ – парциальные давления компонентов системы в состоянии химического равновесия. Выражение под логарифмом равно константе равновесия $K_p = \frac{(p_B^n)_{\text{равн}}}{(p_A^m)_{\text{равн}}}$. Поэтому

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (4.14)$$

Из уравнений 4.13 и 4.14 получается *уравнение изотермы химической реакции*:

$$\Delta G_{p,T} = RT \left(\ln \frac{p_B^n}{p_A^m} - \ln K_p \right),$$

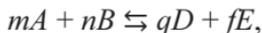
где p_A и p_B – неравновесные парциальные давления компонентов, получаемые при произвольном их смешении.

Аналогичное соотношение можно вывести и для системы, компоненты которой находятся в растворе. При этом используют уравнение 1.61:

$$\mu_i = \mu^0 + RT \ln x_i,$$

где x_i – мольная доля i – го компонента в растворе.

Для реакции



равновесие которой устанавливается в жидкой фазе, уравнение изотермы химической реакции имеет следующий вид:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{C_D^q \cdot C_E^f}{C_A^m \cdot C_B^n} - \ln K_c \right), \quad (4.15)$$

где C_A , C_B , C_D и C_E – неравновесные молярные концентрации компонентов в растворе, который получен путем смешения произвольных количеств A , B , D и E .

Смещение равновесия. Изменение температуры, концентрации и давления системы, находящейся в состоянии равновесия, выводит ее из равновесия. Но через определенное время в системе снова устанавливается новое равновесное состояние, параметры которой уже отличаются от первоначального состояния. Такой переход системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние при изменении условий называется *смещением равновесия*. Его используют с целью увеличения выхода целевого продукта для тех систем, которые имеют небольшие значения констант равновесия. Кроме того, методом смещения равновесия можно подавлять параллельно протекающие нежелательные процессы.

Необходимо иметь в виду два фактора, которые не влияют на состояние равновесия. Во-первых, *ввод катализатора в равновесную систему не приводит к смещению равновесия*. Катализатор одновременно понижает энергию активации прямой и обратной реакции, что приводит к повышению скорости обеих реакций в одинаковой степени. В результате катализатор не смещает равновесие, но состояние равновесия достигается за более короткий промежуток времени, то есть снижает время релаксации (см. раздел 2.4). Во-вторых, в гетерогенных равновесных системах концентрации и парциальные давления нерастворимых и нелетучих твердых веществ не входят в выражение константы равновесия (уравнения 4.7 и 4.8). Например, для реакции $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ константу равновесия определяют как $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$.

Влияние температуры. Уравнения (4.11) и (4.12) позволяют предсказывать направление смещения равновесия при изменении температуры. Например, если система в равновесии и прямая реакция экзотермическая ($\Delta H_{\text{пр}} < 0$), то при повышении температуры ($T_2 > T_1$) должно соблюдаться неравенство $K_{p,2} < K_{p,1}$ (уравнение 4.11). Это говорит о том, что в новом равновесном состоянии парциальное давление продуктов реакции будет меньше, то есть реакция смещается в сторону исходных реагентов (влево по уравнению реакции).

Повышение температуры смещает равновесие в сторону протекания эндотермической реакции, а понижение температуры – в сторону экзотермической реакции.

Таким образом, наибольший выход продуктов достигается:

- для экзотермических реакций при низких температурах;
- для эндотермических реакций при высоких температурах.

Влияние концентрации (парциального давления). Уравнение 4.15 позволяет предсказывать направление смещения равновесия при изменении концентрации какого-либо компонента равновесной системы. Пусть система находится в состоянии равновесия. Тогда $\Delta G = 0$ и концентрации компонентов в уравнении 4.15 соответствуют равновесным значениям и $\frac{c_D^q \cdot c_E^f}{c_A^m \cdot c_B^n} = K_C$. Если из системы вывести часть продуктов реакции, то возникает неравновесное состояние с соотношением параметров $\frac{c_D^q \cdot c_E^f}{c_A^m \cdot c_B^n} < K_C$ и, соответственно, $\Delta G < 0$. Последнее неравенство является термодинамическим условием самопроизвольного протекания прямой реакции (раздел 1.5). Следовательно, новое равновесное состояние достигается путем превращения части исходных реагентов в продукты реакции – путем смещения равновесия вправо.

Увеличение концентрации (парциального давления) исходных реагентов смещает равновесие в сторону образования продуктов, а уменьшение их концентрации (парциального давления) – в сторону обратного превращения продуктов в исходные. Увеличение концентрации (парциального давления) продуктов смещает равновесие в сторону обратной реакции, а уменьшение их концентрации (парциального давления) – в сторону прямой реакции.

Поэтому для увеличения выхода продукта реакции необходимо увеличить концентрации (парциальные давления) исходных реагентов или же уменьшить концентрацию (парциальные давления) продуктов путем постепенного вывода их из реакционной системы.

Влияние общего давления системы. Используя соотношение 4.9, можно предсказывать изменения, происходящие в равновесной системе в данном случае: $K_p = K_x \cdot p^{\Delta n}$.

Пусть дана равновесная газофазная система $tA \rightleftharpoons qB$, для которой $q > t$ и $\Delta n > 0$, то есть прямая реакция идет с увеличением числа молекул. Если повысить общее давление путем сжатия, то получаем неравенство $K_p < K_x \cdot p^{\Delta n}$. Чтобы восстановить равенство система снижает величину $K_x = \frac{x_B^q}{x_A^t}$ путем превращения части продукта в исходный реагент. Таким образом, новое равновесное состояние возникает путем смещения равновесия, при котором происходит уменьшение числа частиц в системе.

Понижение общего давления системы приводит к смещению равновесия в сторону увеличения числа частиц в системе.

Обобщая полученный результат можно сделать следующие выводы:

- *повышение общего давления системы смещает равновесие в сторону той реакции, которая идет с уменьшением числа молекул;*
- *понижение общего давления системы приводит к смещению равновесия в сторону той реакции, которая протекает с увеличением числа молекул.*

Влияние добавок инертного газа. Добавление инертного газа в равновесную систему при постоянстве давления и температуры приводит к уменьшению мольной доли каждого компонента, что приводит к неравенству $K_p > K_x \cdot p^{\Delta n}$. Поэтому для восстановления соотношения 4.9 требуется превращение части исходного реагента в продукт реакции, то есть равновесие смещается в сторону образования большего числа частиц в системе.

При $\Delta n < 0$, наоборот, введение инертного газа будет способствовать восстановлению нового равновесного состояния путем превращения части продукта в исходный реагент.

Обобщение закономерностей влияния всех факторов на направление смещения равновесия приводит к правилу, которое называется *принципом Ле Шателье*:

Если на равновесную систему оказать внешнее воздействие (изменить температуру, концентрацию или парциальные давления компонентов, общее давление), то она отреагирует таким образом, чтобы эффект этого воздействия был ослаблен.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

5.1. Общие сведения

Электрохимия – это раздел физической химии, изучающий физико-химические процессы, которые сопровождаются появлением электрического тока, или, наоборот, возникают под действием электрического тока на химические соединения.

Из определения электрохимии вытекает, что она состоит из двух частей. В *первой части* рассматриваются закономерности физико-химических процессов, вызванных действием электрического тока на растворы и расплавы, – *электролиз* и *электропроводность*. В *второй части* изучаются закономерности возникновения *электродных потенциалов* и *электрического тока* в результате протекания физико-химических процессов.

В процессе изучения материала необходимо иметь в виду, что названия электродов *катод* и *анод* зависят не от знака заряда электрода («плюс» или «минус»), а от вида электродной реакции. *Катод* – это *электрод, на поверхности которого происходит процесс восстановления частиц* (молекул или ионов). *Анод* – это *электрод, на котором идет процесс окисления частиц*.

5.2. Электропроводность растворов

Электропроводность – это способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Электрический ток представляет собой упорядоченное перемещение заряженных частиц. В проводниках *I-го рода* такими частицами являются электроны (металлы и графит), то есть проводимость их электронная. В проводниках *II-го рода* – в растворах и расплавах электролитов – проводимость ионная, то есть осуществляется за счет упорядоченного движения ионов.

Механизм электропроводности. В растворах на ион действует электрическое поле определенной напряженности (H), величина которой определяется выражением $H = E / l$, где E – напряжение, приложенное к электродам, В (вольт); l – расстояние между электродами, см. Чем выше напряженность электрического поля, тем выше скорость движения иона.

С целью сравнения скоростей движения различных ионов введен параметр под названием *абсолютная скорость движения иона* (U).

Абсолютная скорость движения иона – это скорость движения иона в единицах см/с при напряженности электрического поля 1 В/см, $\left[\frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}} \right]$.

Величины абсолютных скоростей ионов в растворе невелики. Например, для иона водорода, имеющего, самую высокую скорость движения, $U = 3,62 \cdot 10^{-3}$ см/с. Для других ионов она находится в интервале $0,0005 \dots 0,003 \frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$.

Такие низкие скорости ионов обусловлены:

- 1) движением ионов в вязкой среде растворителя;
- 2) сольватацией ионов – вместо отдельных ионов в растворе передвигаются комплексы, содержащие большое количество молекул растворителя; например, несмотря на то, что ион Li^+ примерно в 20 раз легче иона Cs^+ , абсолютная скорость его в два раза меньше, чем у иона Cs^+ , так как в ряду ионов щелочных металлов наименее гидратирован Cs^+ , а самую толстую гидратную оболочку имеет ион Li^+ ;

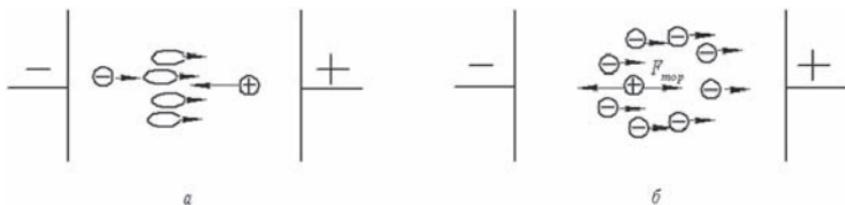


Рисунок 5.1

Схемы электрофоретического (а) и релаксационного (б) торможения катиона в растворе

3) *электрофоретическим торможением иона*, обусловленным встречным движением противоионов и их сольватных оболочек (рисунок 5.1а);

4) *релаксационным торможением* – в электрическом поле вокруг данного иона нарушается симметрия ионной сферы, состоящей из противоионов и возникает сила, направленная против движения иона $F_{\text{тор}}$ (рисунок 5.1б).

В водных растворах аномально высокие скорости движения имеют ионы H^+ и OH^- . Это явление объясняется эстафетным меха-

низмом движения указанных ионов. Суть его заключается в том, что соседние молекулы воды по цепочке обмениваются ионами H^+ или OH^- . Из рисунка 5.2 видно, что на катоде разряжается не тот ион H^+ (1), который начал движение от анода, а другой ион H^+ (2), который образуется в прикатодной зоне из молекулы воды (3) в результате последовательных превращений по цепочке химических связей в водородные связи и, наоборот, водородных связей в химические связи.

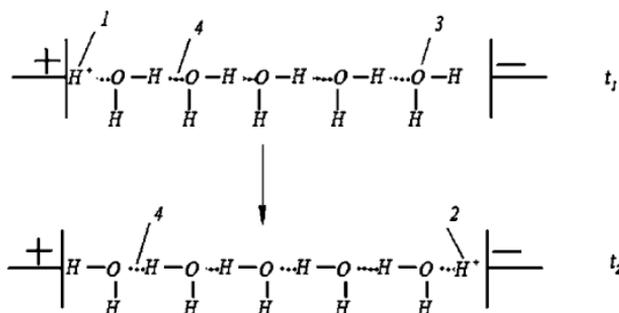


Рисунок 5.2

Схема эстафетного механизма перемещения иона водорода в водном растворе:

1 – положения иона водорода и молекул воды к моменту t_1 ; 2 – положения иона водорода и молекул воды к моменту t_2 ; 3 – молекула воды, из которой образуется ион водорода в момент времени t_2 ; 4 – водородные связи между молекулами воды

Параметры электропроводности. *Общая электропроводность* раствора количественно характеризуется как величина, обратная сопротивлению:

$$L = \frac{1}{R}, \quad (5.1)$$

где R – сопротивление раствора электролита определенного сечения s и длины l , Ом; L – электропроводность этого раствора электролита, Om^{-1} или См (сименс).

Удельная электропроводность. Из курса физики известно, что

$$R = \rho \cdot \frac{l}{s},$$

где ρ – удельное сопротивление раствора электролита, Ом·см. Тогда по аналогии с выражением 5.1:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (5.2)$$

где κ – удельная электропроводность раствора электролита, $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ или См/см.

Таким образом, *удельная электропроводность* – это электропроводность в объеме раствора электролита между двумя электродами, имеющими площадь по 1 см^2 и расположенными друг от друга на расстоянии 1 см (рисунок 5.3а).

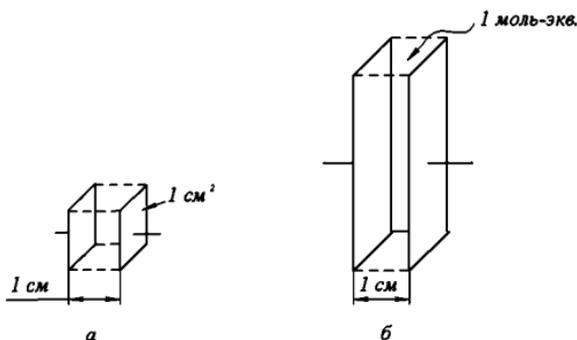


Рисунок 5.3

Параметры электропроводности –
удельная (а) и эквивалентная (б) электропроводности

Как видно из рисунка 5.4а, с увеличением концентрации сильных электролитов, сначала удельная электропроводность растет, так как увеличивается число ионов в единице объема раствора. Затем значение κ , достигнув максимального значения, постепенно уменьшается из-за усиления межионных связей в концентрированных растворах.

Эквивалентная электропроводность (λ_V) – это электропроводность столба жидкости между двумя электродами, расположенными друг от друга на расстоянии 1 см и содержащими 1 моль-экв. растворенного электролита (рисунок 5.3б).

Удельная и эквивалентная электропроводности связаны следующими соотношениями:

$$\lambda_V = 1000 \cdot \kappa \cdot V \quad \text{или} \quad \lambda_V = \frac{1000}{C_n} \cdot \kappa, \quad (5.3)$$

где $V = \frac{1}{C_n}$ – *разбавление* – это объем раствора в литрах, содержащий 1 моль-экв. растворенного вещества, л/моль-экв; 1000 – коэффициент перевода литра в см^3 .

У сильных электролитов (KCl) по мере разбавления число ионов остается постоянным, а *эквивалентная электропроводность возрастает за счет роста скорости их движения*. При сильном разбавле-

нии раствора электролита его эквивалентная электропроводность достигает максимального значения ($\lambda_{\infty, \text{KCl}}$) и не изменяется при дальнейшем разбавлении (рисунок 5.4б). Это предельное значение λ раствора электролита называется *эквивалентной электропроводностью при бесконечном разбавлении* (λ_{∞}).

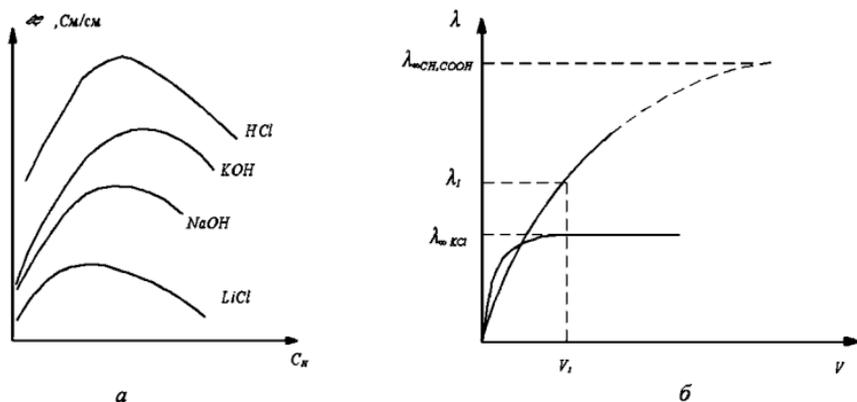


Рисунок 5.4
Влияние концентрации растворов электролитов
на параметры электропроводности

При всех разбавлениях, когда еще возможно определение опытным путем, значение λ слабого электролита (CH_3COOH) постепенно возрастает. Это связано с увеличением степени диссоциации (α) и числа ионов в растворе *при неизменной скорости их движения*. Определение λ_{∞} слабых электролитов опытным путем невозможно. Поэтому для них значения λ_{∞} обычно вычисляют теоретически по уравнению 5.6.

Так как у слабых электролитов изменение значения λ связано с процессом диссоциации, то метод электропроводности позволяет найти степень их диссоциации α по соотношению:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (5.4)$$

Аналогичное соотношение для растворов сильных электролитов называется *коэффициентом электропроводности f*:

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \quad (5.5)$$

Подвижность ионов ($\lambda_{+, \infty}$ и $\lambda_{-, \infty}$). Часто абсолютные скорости движения ионов U вычисляют из значений эквивалентной электро-

проводности при бесконечном разбавлении электролитов λ_{∞} . При этом используют закон Кольрауша (Ф. Кольрауш): эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении равна сумме эквивалентных электропроводностей (подвижностей) его катионов и анионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{+, \infty} + \lambda_{-, \infty}, \quad (5.6)$$

где $\lambda_{+, \infty}$ и $\lambda_{-, \infty}$ – эквивалентные электропроводности (подвижности) катиона и аниона электролита при бесконечном разбавлении. Параметры $\lambda_{+, \infty}$ и $\lambda_{-, \infty}$ различных ионов определены и приводятся в справочной литературе. Эти параметры пропорциональны абсолютным скоростям движения ионов:

$$\lambda_{+, \infty} = F \cdot U_+ \quad \text{и} \quad \lambda_{-, \infty} = F \cdot U_-, \quad (5.7)$$

где U_+ и U_- – абсолютные скорости движения катиона и аниона; F – число Фарадея ($F = 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль-экв.}}$) – это количество заряда 1 моль-экв. ионов.

Электролитические подвижности $\lambda_{+, \infty}$ и $\lambda_{-, \infty}$ являются важнейшими характеристиками ионов, отражающими их участие в электропроводности раствора.

Число переноса (t_+ и t_-). Поскольку катион и анион электролита в растворе двигаются с разной скоростью, то и вклад каждого вида ионов в суммарный процесс переноса электричества будет различным. Для количественной характеристики этих вкладов введен параметр – *число переноса* t . Для каждого вида иона электролита она определяется как

$$t_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{U_-}{U_+ + U_-}, \quad (5.8)$$

где t_+ и t_- – числа переноса катиона и аниона.

Умножение числителей и знаменателей в выражениях (5.8) на число Фарадея F приводит к другим соотношениям для определения числа переноса иона:

$$t_+ = \frac{\lambda_{+, \infty}}{\lambda_{\infty}} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{\lambda_{-, \infty}}{\lambda_{\infty}}. \quad (5.9)$$

Таким образом, *число переноса* (t) – это параметр, показывающий долю участия катионов или анионов электролита в суммарном процессе переноса электричества в растворе. Для одного и того же иона число переноса меняется при изменении природы противоиона. Например, в растворе HCl для иона хлора $t_{\text{Cl}^-} = 0,17$, а в растворе KCl $t_{\text{Cl}^-} = 0,51$.

Из уравнений (5.8) следует, что

$$t_+ + t_- = 1. \quad (5.10)$$

Исходя из уравнений (5.4), (5.6) и (5.7) можно получить выражение, которое называется *уравнением Аррениуса для электропроводности растворов*:

$$\lambda = \alpha F(U_+ + U_-). \quad (5.11)$$

Практическое применение электропроводности. Закономерности электропроводности растворов используют при решении ряда важных теоретических и практических задач.

1. *Определение параметров диссоциации слабых электролитов.* Современные приборы, предназначенные для измерения электропроводности – *кондуктометры*, определяют величину удельной электропроводности κ растворов. Измерив κ , по уравнениям (5.3) вычисляют значение λ , затем по уравнению (5.4) – значение α . Зная α , по *закону разбавления Оствальда* (В. Оствальд), можно вычислить константу диссоциации слабого электролита:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C_m, \quad (5.12)$$

где K_d – константа диссоциации слабого электролита; C_m – молярная концентрация электролита; α – степень диссоциации. Следует отметить, что закон разбавления применим только к слабым бинарным электролитам (например, HCN, NH₄OH и другие). Слабые электролиты, диссоциирующие на три и более ионы, и сильные электролиты не подчиняются этому закону.

2. *Кондуктометрическое титрование* – это один из электрохимических методов анализа, основанный на измерении электропроводности растворов. Оно широко применяется для определения концентрации электролита в окрашенных и мутных растворах, в которых нельзя установить момент перехода окраски индикаторов при титровании. Суть метода заключается в том, что при добавлении небольшими порциями титранта к определенному объему анализируемого раствора происходит реакция между ионами определяемого электролита и ионами титранта, что приводит к изменению количества ионов в объеме и, соответственно, удельной электропроводности раствора. После добавления эквивалентного объема титранта $V_{\text{экв}}$ происходит резкое изменение электропроводности. Характер изменения электропроводности различен для каждого конкретного случая. Некоторые виды зависимостей, полученные при кондуктометрическом титровании, приведены на рисунке 5.5.

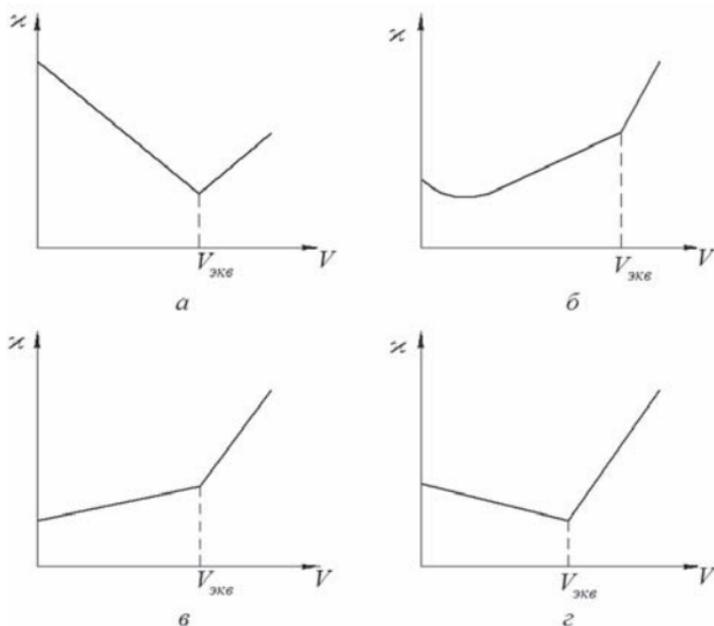


Рисунок 5.5

Результаты кондуктометрического титрования:

a – сильной кислоты щелочью; *б* – слабой кислоты щелочью; *в* – соли слабой кислоты сильной кислотой; *г* – с образованием нерастворимого соединения (например, титрование NaCl раствором AgNO_3)

3. *Определение растворимости труднорастворимых солей.* Из-за малой растворимости труднорастворимых солей концентрации их ионов в насыщенных растворах будет очень низкая. Поэтому можно считать, что $\lambda = \lambda_\infty$. Тогда, определив опытным путем величину удельной электропроводности κ и вычислив по уравнению 5.6 значение λ_∞ , можно найти нормальную концентрацию соли в растворе

$$C_{\text{н}} = \frac{\kappa \cdot 1000}{\lambda_\infty}. \quad (5.13)$$

4. *Определение солесодержания в продуктах.* Известно теоретическое значение удельной электропроводности, не содержащей электролитов воды – $5,5 \cdot 10^{-8}$ См/см, а для лабораторных работ применяют дистиллированную воду с небольшой удельной электропроводностью – $\sim 10^{-6}$ См/см. Поэтому обработав образец вещества дистиллированной водой и измерив удельную электропроводность полученного фильтрата, можно определить процентное содержание электролита в образце вещества по формуле

$$\omega = \frac{C_{\phi} \cdot V}{10 \cdot m}, \quad (5.14)$$

где ω – содержание электролита в образце, %; C_{ϕ} – содержание электролита в фильтрате, г/л; m – масса образца, г; V – объем фильтрата, мл.

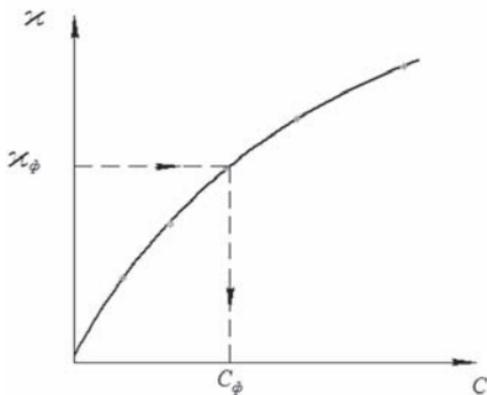


Рисунок 5.6

Определение концентрации электролита в фильтрате с помощью калибровочного графика

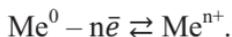
Для определения C_{ϕ} строят *калибровочный график* $x = f(C)$, используя предварительно приготовленные *калибровочные растворы* с известной концентрацией электролита (рисунок 5.6). Если образец вещества содержит смесь электролитов, то в составе калибровочных растворов должны быть примерно такие же соотношения электролитов. Для этого сначала готовят один раствор с наибольшей концентрацией и из него путем разбавления получают остальные калибровочные растворы.

Метод электропроводности также применяется при определении влажности пористых объектов, при непрерывном контроле над технологическим процессом и другие.

5.3. Электродные потенциалы и электродвижущие силы

Возникновение электродных потенциалов. При погружении металла в воду ионы металла, расположенные на поверхности пластинки, взаимодействуют с полярными молекулами воды (рисунок 5.7). Под действием их теплового колебательного движения ионы ме-

талла отрываются от кристаллической решетки и переходят в объем жидкости:



Остающиеся в металлической пластинке электроны заряжают ее отрицательно. По мере растворения металла отрицательный заряд пластинки возрастает и начинает препятствовать уходу ионов металла в объем воды. Через некоторое время между раствором и пластинкой устанавливается динамическое равновесие, то есть скорость растворения становится равной скорости обратного осаждения ионов металла на поверхность пластинки.

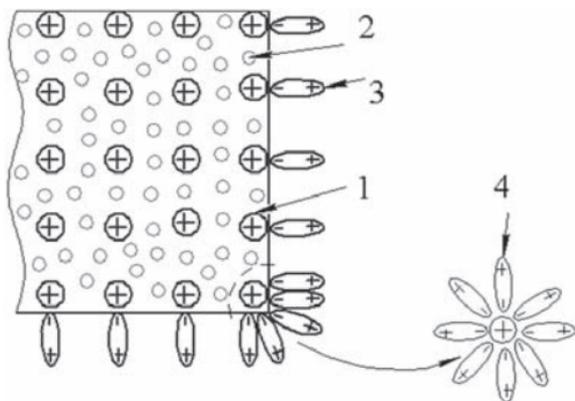


Рисунок 5.7

Возникновение электродного потенциала путем окислительного растворения поверхностного слоя металла: 1 – катион металла, 2 – обобществленные электроны, 3 – молекула воды, 4 – сольватированный катион

На поверхности пластинки образуется *двойной электрический слой* (ДЭС). Он состоит из двух частей (рисунок 5.8а): 1) неподвижного (адсорбционного) слоя I, расположенного в непосредственной близости к поверхности металла; 2) подвижного (диффузного) слоя II, который может отстать от поверхности при перемещении жидкости и пластинки относительно друг к другу. В разбавленных растворах электролитов толщина ДЭС достигает до сотни ангстремов. В концентрированных растворах происходит сжатие диффузного слоя, и толщина ДЭС составляет всего несколько ангстремов.

Электродный потенциал (φ_0) – это разность потенциалов в двойном электрическом слое. Он состоит из двух слагаемых: скачков потенциалов в адсорбционном слое $\psi = \varphi_0 - \zeta$ и в диффузном слое ζ ,

который называется *электрокинетическим потенциалом* или *дзета-потенциалом*.

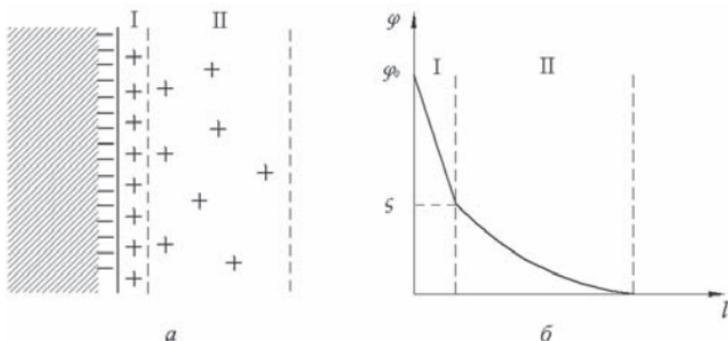


Рисунок 5.8

Образование двойного электрического слоя на поверхности электрода (а) и график изменения потенциала в ДЭС (б): I – адсорбционный слой, II – диффузный слой

Абсолютную величину φ_0 определить невозможно. Но с помощью милливольтметра можно измерить разность электродных потенциалов между двумя электродами $\Delta\varphi_0 = \varphi_{02} - \varphi_{01}$. Измеренная таким образом величина называется *относительным электродным потенциалом* $E = \Delta\varphi_0$. Обычно его называют просто *электродным потенциалом*, но подразумевают, что это *относительный электродный потенциал*. Величину E условились определять относительно *водородного электрода*, устройство которого приведено на рисунке 5.9.

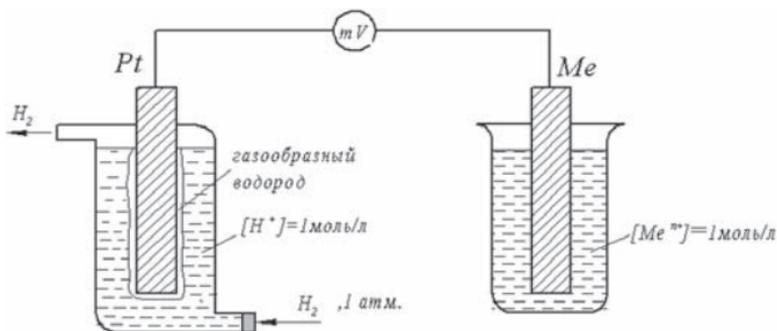
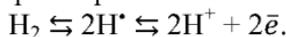


Рисунок 5.9.

Схема определения относительного стандартного электродного потенциала металла E^0 с помощью стандартного водородного электрода

Он представляет собой платиновую пластинку, покрытую высокопористой платиной (*платиновая чернь*) и погруженную в раствор кислоты, через который пропускают химически чистый газообразный водород. Водород поглощается высокопористой платиной и образует на поверхности электрода газовый слой. *Стандартный водородный электрод* имеет температуру 25 °С и концентрацию ионов водорода в растворе 1 моль/л, через который пропускают газообразный водород под давлением 1 атм. Электродный потенциал его условно принят равным нулю и называется *относительным стандартным электродным потенциалом водородного электрода* ($E_{2H^+|H_2}^0 = 0$).

Происходящие в водородном электроде химические процессы можно изобразить суммарным равенством:



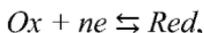
Стандартный электродный потенциал (E^0) – это относительный электродный потенциал металла, погруженного в раствор собственной соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л.

Для определения *стандартного электродного потенциала* металла необходимо погрузить его в раствор собственной соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л и измерить разность потенциалов (ε) между стандартным водородным электродом и данным металлическим электродом (рисунок 5.9). Тогда

$$\varepsilon = E_{2H^+|H_2}^0 - E_{Me^{n+}|Me}^0. \quad (5.15)$$

Так как $E_{2H^+|H_2}^0 = 0$, то $E_{Me^{n+}|Me}^0 = -\varepsilon$ (для металлов с меньшим стандартным потенциалом, чем стандартный водородный электрод). Для металлов с большим потенциалом по сравнению со стандартным водородным электродом $E_{Me^{n+}|Me}^0 = \varepsilon$. Найденные таким образом значения E^0 электродов приводятся в справочной литературе. Металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов, образуют *ряд напряжений металлов*.

Для определения величины электродного потенциала применяют *уравнение Нернста*, которое было предложено им по результатам изучения поведения электролитов при пропускании электрического тока для описания окислительно-восстановительного процесса



где *Ox* и *Red* – окисленная и восстановленная формы вещества.

Уравнение Нернста имеет следующий вид

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (5.16)$$

где E – электродный потенциал, В (вольт); R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(К·моль)); T – температура раствора, К; n – заряд иона металла; F – число Фарадея ($F = 96500$ Кл/моль-экв); E^0 – стандартный электродный потенциал металла, В; $[Ox]$ и $[Red]$ – молярные концентрации окисленной и восстановленной формы вещества.

Для металлических электродов восстановленная форма представляет собой твердую фазу самого металла. Поэтому для металлических электродов уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}}, \quad (5.17)$$

где $C_{Me^{n+}}$ – молярная концентрация ионов металла в растворе.

В практических расчетах электродных потенциалов используют упрощенную формулу, которая получается после подстановки в уравнение Нернста значения соответствующих констант, температуру $T = 298$ К и замены натурального логарифма десятичным логарифмом:

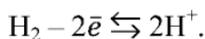
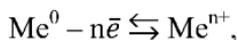
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me^{n+}}. \quad (5.18)$$

Классификация электродов. Существует два подхода к классификации электродов:

- 1) по механизму электродной реакции;
- 2) по назначению.

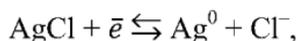
А. По механизму электродной реакции различают 3 вида электродов.

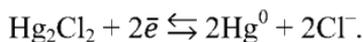
1. *Электроды 1-го рода* – это металлические или газовые электроды, которые обратимо обмениваются с раствором катионами. Сюда относятся все металлические электроды и водородный электрод



Потенциал такого электрода вычисляется по приведенным выше уравнениям 5.17 и 5.18.

2. *Электроды 2-го рода* – это электроды, которые обратимо обмениваются с раствором анионами. К таким электродам относится распространенный в настоящее время хлорсеребряный электрод $Ag, AgCl | KCl$ и встречающийся реже каломельный электрод $Hg, Hg_2Cl_2 | KCl$. Процессы, протекающие на этих электродах:



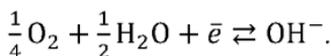


Электродные потенциалы их вычисляют по уравнению, в котором под логарифмом оказывается восстановленная форма вещества:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{анион}}, \quad (5.19)$$

где $C_{\text{анион}}$ – молярная концентрация аниона в растворе; n – величина заряда аниона ($n = 1 \dots 4$).

К электродам, которые обратимо обмениваются с раствором анионами, относятся газовые электроды (кислородный, хлорный и другие). В них платиновая пластинка играет роль проводника электронов, участвующих в электрохимической реакции. Например, на поверхности кислородного электрода протекает обратимая электрохимическая реакция:

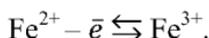


При давлении кислорода 1 атм. потенциал кислородного электрода вычисляют также с учетом концентрации восстановленной формы в растворе по уравнению

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{OH}^-}. \quad (5.20)$$

3. *Окислительно-восстановительные электроды* состоят из инертного металла (обычно Pt), погруженного в раствор двух солей, которые содержат одноименные катионы или анионы в разных степенях окисления. Материал такого электрода не участвует в электрохимической реакции, а служит только для подвода или отвода электронов участникам этой реакции.

Если взять окислительно-восстановительный электрод, содержащий ионы железа $\text{Pt}|\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$, то на электроде идет следующий обратимый процесс:



Для такой системы уравнение Нернста используется в первоначальной форме:

$$E_{\text{ов}} = E_{\text{ов}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}, \quad (5.21)$$

где $[\text{Ox}]$ – концентрация окисленной формы вещества; $[\text{Red}]$ – концентрация восстановленной формы вещества; n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; $E_{\text{ов}} = E_{\text{ов}}^0$ при $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$.

Б. По назначению различают два вида электродов.

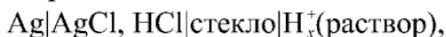
1. *Электроды сравнения* – это электроды с известным устойчивым значением электродного потенциала, которые применяются для определения электродных потенциалов других электродов. Таким электродом является стандартный водородный электрод $\text{Pt, H}_2 | 2\text{H}^+$, потенциал которого принят равным нулю. Однако он неудобен при работе. Поэтому в качестве электродов сравнения часто применяют насыщенные электроды 2-го рода – хлорсеребряный и каломельный электроды. Известны их электродные потенциалы в насыщенных растворах KCl:

$$E_{\text{хс,нас.}} = +0,221 \text{ В} \quad \text{и} \quad E_{\text{кал,нас.}} = +0,244 \text{ В}.$$

Эти электроды отличаются хорошей воспроизводимостью и постоянством потенциала, а также легкостью изготовления.

2. *Индикаторные электроды* – это электроды, потенциал которых зависит от концентрации определяемого в растворе иона. В настоящее время в качестве индикаторных электродов наиболее широко распространены так называемые *ионоселективные (мембранные) электроды*. В основе работы таких электродов лежат *ионообменные реакции*, которые протекают на границе мембраны с раствором. Мембрана должна быть селективна по отношению к определенному иону даже в присутствии других видов ионов. В зависимости от природы мембраны ионоселективные электроды могут быть *обратимы как по катиону, так и по аниону*.

Стекланный электрод относится к ионоселективным электродам с водородной функцией и применяется для определения концентрации ионов H^+ . Он представляет собой стеклянную трубочку, заканчивающуюся шарообразной стеклянной мембраной определенного химического состава, с толщиной стенки 0,01... 0,001 мм. Шарик заполнен 0,1 М раствором HCl, в который погружена серебряная проволока, покрытая AgCl. Стеклянный электрод схематически записывается следующим образом:



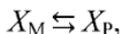
где $\text{H}_x^+(\text{раствор})$ – раствор с неизвестной концентрацией ионов водорода.

Он отличается от других электродов тем, что в электродной реакции электроны не принимают участия. Электродный процесс сводится к обмену ионами водорода между стеклом и раствором. Потенциал стеклянного электрода выражается уравнением:

$$E = E^0 + 0,059 \lg C_{\text{H}^+}. \quad (5.22)$$

Приведенное уравнение справедливо для сред с $\text{pH} < 12$, то есть стеклянный электрод можно использовать для измерения при $\text{pH} < 12$. В растворах с более щелочной реакцией потенциал стеклянного электрода дополнительно зависит от концентрации ионов щелочных металлов.

Ионоселективные электроды, используемые для определения как катионов, так и анионов, представляют собой инертные пластмассовые трубочки, у которых один конец закрыт мембраной, чувствительной к определяемому иону, а через другой конец вставляется электрод сравнения. Внутрь трубочки заливается раствор с определенной концентрацией анализируемого иона. Собранный таким образом электрод погружается в исследуемый раствор. На внешней поверхности мембраны начинается ионообменный процесс



где X_M – анализируемый ион, находящийся на поверхности мембраны; X_P – анализируемый ион, находящийся в растворе.

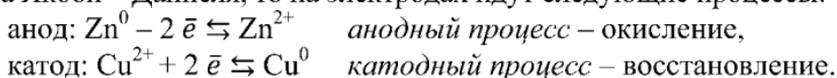
Различают ионоселективные электроды с твердыми, жидкими и пленочными мембранами. Твердые мембраны создаются на основе металлических систем, ионообменных смол, стекол различного состава и моно- и поликристаллов труднорастворимых солей. В жидких мембранах растворы жидких ионообменных катионов или анионов отделены от анализируемого раствора пористыми полупроницаемыми мембранами. В пленочных мембранах активными являются те же самые вещества, что и в жидких мембранах, но они нанесены на полимерную основу (например, поливинилхлоридную).

Принцип работы гальванического элемента. *Гальванический элемент* – это устройство для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления.

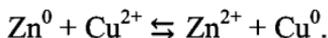
Примером гальванического элемента служит медно-цинковый элемент (*элемент Якоби – Даниеля*, рисунок 5.10), формулу которого записывают следующим образом:



Если соединить проводником медные и цинковые пластинки элемента Якоби – Даниеля, то на электродах идут следующие процессы:



Сокращенное ионное уравнение *токообразующей реакции* имеет следующий вид:



Полное ионное уравнение ее включает еще ионы SO_4^{2-} :

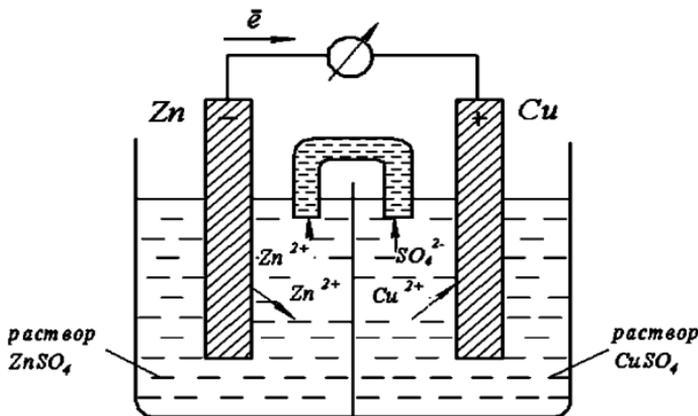
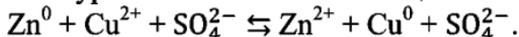


Рисунок 5.10
Гальванический элемент Якоби – Даниеля

Молекулярное уравнение *токообразующей реакции*, протекающей в элементе Якоби – Даниеля, записывают как



В элементе Якоби – Даниеля прямая реакция протекает самопроизвольно и для нее $\Delta G < 0$. Тогда для обратной реакции $\Delta G > 0$ и она может протекать только при затрате энергии, например, при пропускании через него электрического тока в обратном направлении. Таким образом, при прохождении электрического тока в разных направлениях на поверхности электродов протекает одна и та же реакция, но в противоположных направлениях. Такой элемент называется *обратимым гальваническим элементом*.

Разность электродных потенциалов на концах правильно разомкнутого гальванического элемента называется *электродвижущей силой* (э.д.с.).

Для нахождения э.д.с. гальванического элемента по уравнению Нернста вычисляют электродные потенциалы каждого электрода и находят их разность, причем так, чтобы э.д.с. *получилась положительной величиной*:

$$\varepsilon = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}, \quad (5.23)$$

где $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{а}}$ – электродные потенциалы катода и анода, В.

При отсутствии тока у правильно разомкнутого гальванического элемента потенциалы анода и катода имеют максимальные значения. Максимальное значение имеет и э.д.с. гальванического элемента.

При работе гальванического элемента потенциал анода и потенциал катода изменяют свою величину. По мере работы гальванического элемента цинковый электрод (анод) постепенно растворяется, посылая в раствор ZnSO_4 дополнительно ионы Zn^{2+} . В результате раствор соли цинка приобретает положительный заряд. В то же время на поверхность медного электрода из раствора CuSO_4 осаждаются ионы Cu^{2+} , которые восстанавливаются до металлической меди электронами, поступающими из цинкового электрода по внешней цепи. Появляющийся в растворе CuSO_4 избыток ионов SO_4^{2-} создает в нем отрицательный заряд.

Согласно уравнению 5.17, изменение концентраций ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} в растворах вызывает изменение потенциалов электродов. При этом, потенциал анода становится менее отрицательным, а потенциал катода – менее положительным, то есть значения их сближаются и э.д.с. работающего гальванического элемента уменьшается. Изменение потенциала анода $E_{\text{а}}^* - E_{\text{а}}$ носит название *анодной поляризации*, а потенциала катода $E_{\text{к}}^* - E_{\text{к}}$ – *катодной поляризации*, где $E_{\text{а}}$ и $E_{\text{к}}$ – потенциалы электродов неработающего гальванического элемента; $E_{\text{а}}^*$ и $E_{\text{к}}^*$ – потенциалы электродов работающего гальванического элемента.

Через некоторое время после начала работы может возникнуть такое состояние гальванического элемента, при котором $E_{\text{а}}^* = E_{\text{к}}^*$ и $\varepsilon = 0$. Чтобы элемент работал постоянно, два раствора соединяют *солевым мостиком*, который обычно представляет собой небольшую U-образную стеклянную трубочку, заполненную желеобразным раствором полисахарида *агар-агара*, приготовленного в растворе KCl. Катионы Zn^{2+} и анионы SO_4^{2-} через солевой мостик двигаются друг против друга. Это предотвращает поляризацию электродов, и элемент может работать продолжительное время. Однако за счет разницы в скорости движения ионов между двумя растворами возникает некоторая разность потенциалов, которая называется *диффузионным потенциалом*.

Величину ΔG^0 работы гальванического элемента и, следовательно, направление протекания токообразующей реакции можно вычислить двумя способами.

1. По значениям свободных энергий образования ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} в водном растворе в стандартных состояниях, которые даются в справочниках:

$$\Delta G^0 = C_{Zn^{2+}} \cdot \Delta G_{Zn^{2+}}^0 - C_{Cu^{2+}} \cdot \Delta G_{Cu^{2+}}^0, \quad (5.24)$$

где $C_{Zn^{2+}}, C_{Cu^{2+}}$ – молярные концентрации ионов в растворе, моль/л; $\Delta G_{Zn^{2+}}^0, \Delta G_{Cu^{2+}}^0$ – стандартные свободные энергии образования ионов в водном растворе, кДж/моль.

За стандартное состояние иона принято состояние его в гипотетическом одномолярном водном растворе, в котором энтальпия его равна энтальпии в бесконечно разбавленном растворе.

2. По величине э.д.с. исходя из следующей формулы

$$\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0, \quad (5.25)$$

где n – число электронов, участвующих в элементарном окислительно-восстановительном процессе; F – число Фарадея; ε^0 – это э.д.с. элемента, составленного из двух стандартных электродов при условии, что диффузионный потенциал уничтожен, то есть стандартная э.д.с. гальванического элемента. *Стандартный электрод* – это электрод, в котором все потенциалобразующие ионы находятся в стандартном состоянии.

Гальванический элемент, у которого оба электрода сделаны из одного и того же металла и работающий только за счет разности концентрации в растворах, называется *концентрационным элементом*. Например, цинковый концентрационный элемент имеет следующую схему:



Схема справедлива при соотношении концентраций $C_2 > C_1$. Э.д.с. концентрационного элемента вычисляется по формуле:

$$\varepsilon = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}. \quad (5.26)$$

Практическое применение электродных процессов

1. *Химические источники тока*. В настоящее время широкое применение нашли сухие элементы и аккумуляторы.

Разновидность гальванических элементов – марганцево-цинковый сухой элемент – *элемент Лекланше* (Ж. Лекланше, 1866 г.). В нем анодом служит цинковый стаканчик, катодом – угольный стержень, впрессованный во влажную пасту из смеси MnO_2 , NH_4Cl и графита



На аноде идет процесс окисления металлического цинка, а на катоде – восстановление марганца. Суммарная реакция имеет следующий вид:



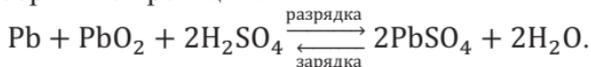
Поскольку в ходе реакции не происходит выделение газообразных продуктов, то сухие элементы – системы, полностью герметизированные. Э.д.с. марганцево-цинкового элемента 1,5 В.

Аккумуляторы – химические источники тока многоразового действия. Обратимость внутренних химических процессов обеспечивает их многократное циклическое использование (через заряд-разряд) для накопления электрической энергии. В настоящее время наиболее распространены свинцово-кислотные и щелочные – никель-железные, никель-кадмиевые, никель-металл-гидридные, литий-ионные и никель-цинковые аккумуляторы.

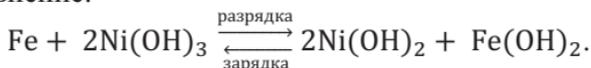
В *свинцово-кислотных* аккумуляторах (Г. Планте, 1859 г.) в качестве электролита служит 25–30 %-ный раствор H_2SO_4 . Схема цепи свинцового аккумулятора



Процессы разрядки и зарядки можно записать одним общим уравнением обратимой реакции:



В *щелочных аккумуляторах* электролитом служит 23 %-ный раствор KOH с небольшой добавкой LiOH. На никель-железных аккумуляторах, например, процессы разрядки и зарядки описывает следующее уравнение:



2. *Потенциометрия* – это метод определения различных физико-химических параметров анализируемой системы, основанный на измерении э.д.с. обратимых гальванических элементов.

При потенциометрических измерениях составляют гальванический элемент с индикаторным электродом, потенциал которого зависит от концентрации хотя бы одного из компонентов раствора, и электродом сравнения. Далее измеряют э.д.с. этого элемента. Электроды гальванического элемента могут быть погружены в один и тот же раствор (*элемент без переноса*) или в два различных по составу раствора, соединенных между собой солевым мостиком (*элемент с переносом*).

Элементы без переноса используют для измерения констант равновесия химических реакций, констант диссоциации электролитов, констант устойчивости комплексных соединений, произведений растворимости труднорастворимых соединений, стандартных электродных потенциалов, а также активностей и коэффициентов активности ионов. Элементы с переносом используют также для определения констант равновесия, активностей и коэффициентов активности ионов, а также в потенциометрических методах анализа.

В этих методах различают *прямую потенциометрию* и *потенциометрическое титрование*. Прямая потенциометрия применяется для непосредственного определения концентраций (активностей) ионов. К прямой потенциометрии относится *редоксиметрия* – измерение стандартных и реальных окислительно-восстановительных потенциалов, а также констант равновесия окислительно-восстановительных реакций.

Методом потенциометрического титрования определяют концентрацию веществ в водных и неводных средах. В этих методах регистрируют изменение потенциала индикаторного электрода в процессе титрования анализируемого раствора стандартным раствором реагента в зависимости от объема последнего. Потенциометрическое титрование проводят с использованием различных реакций: кислотно-основного и окислительно-восстановительных взаимодействий, осаждения и комплексообразования. На рисунке 5.11 приведены характерные кривые потенциометрического титрования.

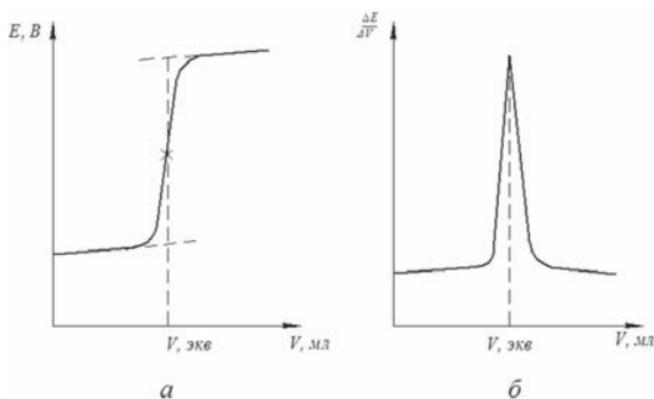


Рисунок 5.11

Кривые потенциометрического титрования:
а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Коллоидная химия – это наука о дисперсных системах и поверхностных явлениях. Она изучает физико-химические свойства высокодисперсных систем и растворов высокомолекулярных соединений.

Дисперсная система (ДС) – это система, в которой хотя бы одно вещество находится в диспергированном (раздробленном) состоянии. Она состоит из двух фаз – *дисперсной фазы* (ДФ) и *дисперсионной среды*. Дисперсная фаза – это то, что находится в диспергированном состоянии, а дисперсионная среда – это сплошная однородная среда, в объеме которой распределена дисперсная фаза. Обе составляющие дисперсной системы могут находиться в любом из трех агрегатных состояний: газообразном, жидком или твердом. Для сокращенного обозначения типа ДС введены следующие обозначения агрегатных состояний взаимодействующих фаз: Г – газообразное, Ж – жидкое, Т – твердое. Причем, сначала приводится агрегатное состояние ДФ и затем агрегатное состояние дисперсионной среды. Например, Т/Ж – это ДС с твердой ДФ и жидкой дисперсионной средой.

Особенности свойств дисперсных систем наиболее ярко проявляются при размерах частиц ДФ примерно от 1 нм (10^{-9} м) до 0,1 мкм (10^{-7} м). Такие ДС называются *коллоидно-дисперсными* или *ультрамикрогетерогенными* системами. Они занимают промежуточное положение между атомами (молекулами, ионами) и микрогетерогенными системами. Такие же размеры имеют макромолекулы высокомолекулярных соединений (ВМС) и растворы их проявляют свойства коллоидных ДС.

Выделение дисперсных систем как особых объектов исследования связано двумя причинами:

1) наличием высокоразвитой поверхности частиц ДФ, что является причиной появления в ДС избыточной *свободной поверхностной энергии* (ΔG_s) и связанных с ним различных *поверхностных явлений*;

2) возникновением в ДС *размерных (масштабных)* эффектов, которые проявляются в виде значительного отличия реакционной способности, прочности, электрических и магнитных свойств, теплоемкости, температуры плавления и других свойств частиц ДФ от подобных свойств макроscopicеских тел.

В курсе коллоидной химии основное внимание уделяется на изучение вопросов, связанных с первым пунктом указанных выше причин. Поэтому ее можно называть *физической химией дисперсных систем и поверхностных явлений*, так как при изучении свойств ДС коллоидная химия полностью опирается на физическую химию. Однако она имеет и свои особые методы исследования.

Становление коллоидной химии как самостоятельной науки связано с экспериментальными исследованиями английских ученых М. Фарадея и Т. Грэм. В 1857 г. М. Фарадей впервые получил устойчивые коллоидные растворы (*золи*) золота в воде и разработал методы их стабилизации. В 1861 г. Т. Грэм, изучая диффузию различных веществ в водных растворах, установил, что для некоторых из них (кремниевая кислота, агар-агар, желатин и другие) скорость диффузии намного меньше, чем у остальных. Эти вещества при выпаривании из растворов не кристаллизовались, а образовали клейкую массу. Т. Грэм назвал их *коллоидами* (от греч. *colla* – «клей», *eidos* – «вид»). От этого определения появилось название «коллоидная химия». Т. Грэм выдвинул гипотезу о существовании двух классов веществ – *коллоидов* и *кристаллоидов*. После этого началось интенсивное развитие коллоидной химии.

Во второй половине XIX века по мере открытия новых коллоидов выяснилось, что и кристаллические вещества могут находиться в коллоидном состоянии. В 1906–1910 гг. профессор Санкт-Петербургского Горного института П. П. Веймарн выдвинул фундаментальный принцип универсальности коллоидного (дисперсного) состояния вещества. Он показал, что типичные коллоиды можно выделить в виде кристаллов, а из кристаллоидов можно получать коллоидные системы. Отсюда следовало, что *главным направлением исследования в коллоидной химии должно быть изучение дисперсного состояния вещества*.

В дальнейшем для дисперсных систем были установлены закономерности броуновского движения и диффузии частиц ДФ (А. Эйнштейн, М. Смолуховский), седиментационно-диффузионного равновесия в ДС (Ж. Перрен, Т. Сведберг), рассеяния света (Дж. Рэлей), коагуляции зольей электролитами (Г. Шульце, В. Гарди) и разработаны теории термодинамики поверхностных явлений (Дж. Гиббс, Я. Ван-дер-Ваальс, А. И. Русанов), капиллярных явлений (Т. Юнг, П. Лаплас), устойчивости дисперсных систем (Б. В. Дерягин, Л. Д. Ландау, Э. Фервей, Т. Овербек) и другие.

В настоящее время коллоидная химия превратилась в фундаментальную химическую науку, имеющую большое прикладное значение. Теории и методы коллоидной химии применяются при изучении ДС, у которых размеры частиц ДФ намного превышают размеры коллоидных частиц ($10^{-7} \dots 10^{-5}$ м). Они называются *микрорегетерогенными* ДС и к ним относятся *суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли, порошки* и другие, которые широко распространены в природе и часто встречаются в различных технологических процессах.

6. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

6.1. Поверхностная энергия дисперсных систем

С увеличением дисперсности вещества резко возрастает его *удельная поверхность* – площадь поверхности частиц, приходящаяся на единицу объема или на единицу массы ДФ. Изменение удельной поверхности вещества при диспергировании на частицы в форме куба приведено в таблице 6.1.

Таблица 6.1 Зависимость удельной поверхности 1 см³ вещества при диспергировании его на более мелкие кубики

Длина ребра кубика, см	Число кубиков	Удельная поверхность, м ² /см ³
1	1	0,0006
10 ⁻¹ (1 мм)	10 ³	0,006
10 ⁻³ (10 мкм)	10 ⁹	0,6
10 ⁻⁵ (0,1 мкм)	10 ¹⁵	60
10 ⁻⁷ (1 нм)	10 ²¹	6000

Частицы ДФ и дисперсионная среда относятся к разным фазам, внутри которых *силы межмолекулярного притяжения* различны. Интенсивность межмолекулярных сил возрастает при переходе от газов к жидкостям и от жидкостей к твердым телам. На рисунке 6.1 показано, что на границе раздела «газ – твердое тело» вокруг молекулы 2 твердой фазы силы межмолекулярного притяжения F взаимно уравновешены. Для молекулы 1, находящейся на поверхности, межмолекулярные силы со стороны газовой фазы F' не уравновешены. Поэтому молекула поверхностного слоя может совершать работу – притянуть частицу (молекулу, атома или иона) из газовой фазы и образовать межмолекулярную связь. Способность поверхности совершать такую работу называется *свободной поверхностной энергией*. Свободную поверхностную энергию, возникающую при образовании поверхности с определенной площадью, обозначим символом ΔG_s . Свободная поверхностная энергия единицы площади поверхности называется *удельной свободной поверхностной энергией* или *поверхностным натяжением* (σ)

$$\sigma = \frac{\Delta G_s}{\Delta S}, \quad (6.1)$$

где ΔG_s – свободная поверхностная энергия; Δs – площадь образующейся поверхности.

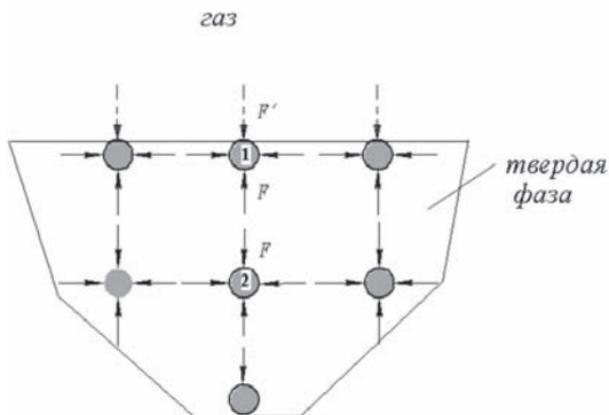


Рисунок 6.1
Схема образования свободной поверхностной энергии

Силами межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе можно пренебречь. Поэтому, если одна из взаимодействующих фаз является твердым или жидким, а другая фаза – газом, то величина σ характеризует интенсивность межмолекулярных взаимодействий в твердой или жидкой фазе.

На величину σ влияют различные факторы.

Химическая природа веществ. Значение σ для органических жидкостей и воды находятся в интервале 15...100 мДж/м². Самые низкие значения σ имеют сжиженные инертные газы (0,22 мДж/м² для гелия), а самые высокие значения – расплавы высокопрочных и тугоплавких твердых веществ (1498 мДж/м² для расплава железа).

Температура. Зависимость σ от температуры имеет линейный характер и описывается эмпирическим уравнением

$$\sigma_T = \sigma_0 + \alpha \cdot \Delta T, \quad (6.2)$$

где σ_T и σ_0 – поверхностные натяжения соответственно при температуре T и при стандартной температуре T_0 ; α – температурный коэффициент поверхностного натяжения ($\alpha = -0,1 \dots -0,2$ мДж/(м²·К)); $\Delta T = T - T_0$.

Отрицательный знак α свидетельствует о том, что с повышением температуры поверхностное натяжение вещества на границе с газовой фазой уменьшается ($d\sigma/dT < 0$). Действительно, при повышении

температуры увеличивается подвижность молекул, силы межмолекулярных взаимодействий ослабевают, и величина поверхностного натяжения снижается. Вблизи критической температуры, при $T \rightarrow T_{кр}$, $\sigma \rightarrow 0$ и граница раздела фаз исчезает.

Природа граничащих фаз. Поверхностное натяжение на границе двух несмешивающихся жидкостей (σ_{12}) зависит от поверхностных натяжений этих жидкостей на границе с газовой фазой (σ_1 и σ_2) и подчиняется *правилу Антона*:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2. \quad (6.3)$$

Различие в значениях σ ярко проявляется и при взаимодействии жидкостей с твердыми поверхностями в явлениях адгезии и смачивания (раздел 6.4).

Кривизна поверхности жидкости. Поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость – газ» в случае малых капель и газовых пузырей (σ_r) меньше, чем поверхностное натяжение на плоской поверхности (σ). В области наноразмеров зависимость поверхностного натяжения от радиуса частиц ДФ (r) выражается *уравнением Русанова*:

$$\sigma_r = Kr, \quad (6.4)$$

где K – коэффициент, зависящий от температуры и состава граничащих фаз. Из уравнения 6.4 следует, что при предельном уменьшении радиуса частиц ДФ ($r \rightarrow 0$) значение поверхностного натяжения жидкости стремится к нулю.

Наличие примесей. Присутствие молекул примесей в поверхностном слое нарушает равновесие межмолекулярных сил на границе раздела фаз. Поэтому наличие примеси даже в небольших количествах (до 10^{-10} моль/дм³) может привести к изменению значения σ .

Заряд поверхности. Взаимное отталкивание одноименных зарядов на поверхности уменьшает работу, необходимую для увеличения площади поверхности. Поэтому с увеличением заряда поверхности значение поверхностного натяжения уменьшается. Эта зависимость описывается *уравнением Липпмана*:

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = q_s, \quad (6.5)$$

где q_s – плотность электрического заряда на поверхности; φ – электрический потенциал поверхности.

Таким образом, поверхностный слой границы раздела фаз может подвергаться влиянию изменения температуры, давления, площади, состава и заряда, что приведет к изменению значения свободной по-

верхностной энергии. Влияние всех этих факторов на величину ΔG_s учитывает объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики:

$$\Delta G_s = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum(\mu_i dn_i) + \varphi dq, \quad (6.6)$$

где S – энтропия; T – температура; V – объем; p – давление; σ – удельная свободная поверхностная энергия; s – площадь поверхности; μ_i – химический потенциал i -го компонента; n_i – число молей i -го компонента; φ – удельный электрический потенциал поверхности; q – заряд единицы поверхности.

Из уравнения 6.6 следует, что

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_s}{\partial s}\right)_{T,p,q,n_i}. \quad (6.7)$$

Таким образом, с точки зрения термодинамики *поверхностное натяжение представляет собой удельную свободную поверхностную энергию при постоянстве температуры, давления, величины заряда поверхности и число молей адсорбированного вещества*. При соблюдении приведенных условий изменение общей свободной поверхностной энергии системы определяется соотношением

$$\Delta G_s = \sigma \cdot \Delta s, \quad (6.8)$$

где ΔG_s – изменение свободной поверхностной энергии в поверхностных явлениях; σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз; Δs – изменение площади поверхности фаз.

Из уравнения 6.8 следует, что поверхностные явления могут происходить как за счет изменения σ , так и путем изменения площади поверхности раздела фаз Δs .

6.2. Классификация поверхностных явлений

Поверхностные явления – это физико-химические явления, которые обусловлены особыми (по сравнению с объемными) свойствами поверхностных слоев жидкостей и твердых тел. Различают следующие виды поверхностных явлений.

А. Самопроизвольные поверхностные явления. Они сопровождаются уменьшением свободной поверхностной энергии системы ($\Delta G_s < 0$). Поскольку $\Delta G_s = \sigma \cdot \Delta s$, то они могут произойти:

- в результате снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз ($\sigma \downarrow$);
- путем уменьшения общей поверхности системы ($\Delta s < 0$).

1. К самопроизвольным процессам, в которых происходит уменьшение поверхностного натяжения ($\sigma \downarrow$), относятся:

1) *адсорбция* – изменение концентрации вещества на границе раздела фаз;

2) *адгезия (прилипание)* – образование межмолекулярных связей между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких тел;

3) *смачивание* жидкостями твердых поверхностей и *растекание* жидкостей по твердым поверхностям;

4) *гетерогенное образование зародышей новой фазы* в гомогенных пересыщенных системах (например, образование тумана в холодном воздухе);

5) *коагуляция* – слипание частиц ДФ в коллоидных системах и суспензиях с образованием крупных агрегатов с последующим разрушением системы;

6) *электроповерхностные явления*, связанные с возникновением двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз;

7) образование различной огранки кристаллов.

2. С уменьшением общей поверхности ДФ ($\Delta s < 0$) протекают процессы:

1) *капиллярные явления*, связанные с искривлением поверхности жидкости на границе с другой средой;

2) *коалесценция* – слияние капель в эмульсиях или газовых пузырьков в пенах при их непосредственном контакте;

3) *спекание* частиц ДФ в порошках при высокой температуре;

4) *собирательная рекристаллизация* – укрупнение зерен поликристаллического материала при повышении температуры за счет исчезновения мелких кристаллов;

5) *изотермическая перегонка* – увеличение объема крупных капель или частиц твердой фазы в аэрозолях за счет испарения более мелких.

Б. Несамостоятельные поверхностные явления. Они сопровождаются затратой энергии на образование и развитие новых поверхностей, то есть для них $\Delta G_s > 0$. Закономерности их изучает *физико-химическая механика*. К таким явлениям относятся:

1) *эффект Ребиндера* – изменение прочности и пластичности твердых тел из-за снижения поверхностной энергии во время деформации и развития трещин;

2) *эффект Иоффе* – значительное повышение прочности кристаллов из-за устранения структурных дефектов в результате растворения поверхностных слоев или в процессе деформирования;

3) *механохимические реакции* – кратковременная активация атомов и молекул поверхностного слоя в момент разрушения, которая используется для инициирования и ускорения ряда химических реакций.

Приведенные выше поверхностные явления с участием ДС всегда проявляются в технологических процессах в отдельности или в совокупности. Поэтому знание их механизмов и закономерностей протекания позволяет управлять технологическим процессом так, чтобы получился продукт требуемого качества, а также совершенствовать имеющиеся и создать новые процессы с целью производства продуктов с заданными свойствами.

Рассмотрим некоторые из указанных явлений, которые играют важную роль в технологических процессах.

6.3. Адсорбция

Сорбция – это поглощение одного вещества другим веществом. Адсорбция является частным случаем сорбции.

Адсорбция – самопроизвольное изменение концентрации вещества на границе раздела фаз.

Адсорбент – фаза, на поверхности которой происходит изменение концентрации другого вещества.

Адсорбат – поглощенное вещество, которое находится на поверхности адсорбента.

Адсорбтив – вещество, которое может адсорбироваться, но пока находится в объеме сопредельной фазы – жидкой или газообразной.

6.3.1. Общие сведения об адсорбционных процессах

Адсорбционные силы. Силы, удерживающие молекулы или ионы адсорбата на поверхности адсорбента, могут иметь различную природу.

1. Межмолекулярные силы – *силы Ван-дер-Ваальса*:

– *ориентационные*, появляющиеся в результате ион-ионного, ион-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия между частицами адсорбента и адсорбата;

– *индукционные*, возникающие с участием неполярных, но легко поляризуемых молекул взаимодействующих фаз;

– *дисперсионные* – возникающие в результате согласованного изменения электронных плотностей неполярных, но легко поляризуемых молекул адсорбента и адсорбата.

2. Образование водородных связей между молекулами адсорбента и адсорбата.

3. Образование химической связи между молекулами или ионами адсорбента и адсорбата.

Силы 1 и 2 обуславливают *физическую адсорбцию*, которая сопровождается выделением 5...40 кДж/моль теплоты. Образование химической связи приводит к химической адсорбции – *хемосорбции* – с тепловым эффектом –40...–300 кДж/моль.

Особенности адсорбционных процессов:

- самопроизвольность ($\Delta G < 0$);
- экзотермичность ($\Delta H < 0$);
- обратимость; процесс обратный адсорбции называется *десорбцией*;

- высокая скорость из-за низкой энергии активации;
- специфичность (избирательность).

Адсорбционные процессы классифицируются по агрегатному состоянию контактирующихся фаз:

- на границе «газ – жидкость»;
- на границе «газ – твердое тело»;
- на границе «жидкость – твердое тело».

Параметры адсорбции. Для оценки количества адсорбированного вещества применяют три параметра.

1. *Абсолютная адсорбция* (A) – количество молей адсорбата на единице поверхностного слоя

$$A = \frac{n}{S} \quad [A] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2}, \quad (6.9)$$

где n – количество молей адсорбата на поверхности; S – площадь поверхности адсорбента.

Из-за трудностей определения площади поверхности адсорбента этот параметр применяется редко.

2. *Удельная адсорбция* (a) – это количество молей адсорбата, поглощенного единицей массы или единицей объема адсорбента

$$a = \frac{n}{m} \text{ или } a = \frac{n}{V} \quad [a] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}} \text{ или } [a] = \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^3}, \quad (6.10)$$

где n – количество молей адсорбата; m – масса адсорбента, V – объем адсорбента.

Удельная адсорбция наиболее часто используемого параметра при исследовании адсорбционных процессов.

3. *Избыточная (гиббсовская) адсорбция* (Γ) – это избыток адсорбата на поверхностном мономолекулярном слое по сравнению с содержанием его в мономолекулярном слое в объеме одной из фаз

$$\Gamma = C_{\Pi} - C_{\Phi} \quad [\Gamma] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}, \quad (6.11)$$

где C_{Π} – концентрация адсорбата на поверхностном мономолекулярном слое; C_{Φ} – концентрация адсорбата в мономолекулярном слое в объеме фазы.

Параметр Γ применяют при изучении адсорбции на границе «газ – жидкость».

Количественное описание адсорбции. Закономерности адсорбционных процессов изучают в виде зависимости параметров адсорбции (A , a или Γ) от равновесной концентрации адсорбтива при постоянной температуре. График такой зависимости называется *изотермой адсорбции* (рисунок 6.2), а описывающее его уравнение – *уравнением изотермы адсорбции*.

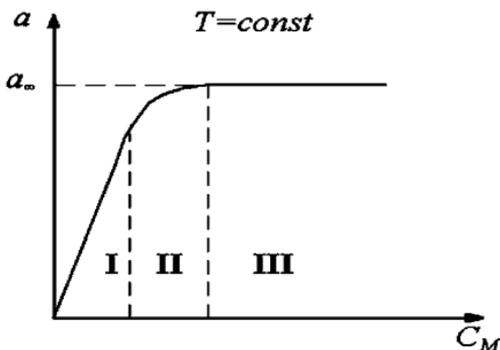


Рисунок 6.2
Изотерма адсорбции

Предложено множество уравнений для описания изотермы адсорбции. Но из них наиболее универсальны и чаще используются три уравнения.

1. *Уравнение Ленгмюра* (И. Ленгмюр, 1917 г.):

$$a = a_{\infty} \frac{KC}{1+KC}, \quad (6.12)$$

где a – удельная адсорбция при концентрации C , моль/кг; C – молярная концентрация адсорбтива в растворе после установления адсорб-

ционного равновесия, моль/л; a_∞ – удельная адсорбция при образовании на поверхности насыщенного мономолекулярного слоя, моль/кг; K – константа адсорбционного равновесия, зависящая от природы адсорбента и адсорбтива и от температуры.

Для определения параметров K и a_∞ уравнение 6.12 преобразуют и получают зависимость

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_\infty K} + \frac{1}{a_\infty} C. \quad (6.13)$$

Измеряют несколько значений a_i при разных C_i . Строят график зависимости $\frac{c}{a} = f(C)$, который имеет вид прямой линии, не проходящей через начало координат (рисунок 6.3). Тангенс угла наклона прямой относительно оси абсцисс дает значение $\frac{1}{a_\infty}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{a_\infty K}$.

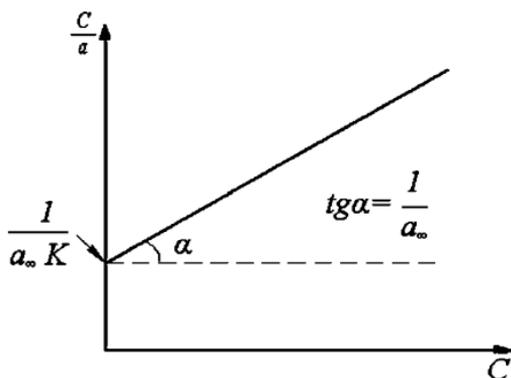


Рисунок 6.3

Графический способ определения констант уравнения Ленгмюра

Найденные значения констант K и a_∞ подставляют в уравнение 6.12 и получают выражение, которое позволяет вычислить величину удельной адсорбции при любых концентрациях адсорбтива C_i для изучаемой адсорбционной системы при данной температуре. Эта зависимость позволяет построить теоретическую изотерму адсорбции. Если константы определены достаточно точно, то на графике теоретическая изотерма, построенная по уравнению Ленгмюра, и экспериментальная изотерма должны расположиться близко друг к другу.

Уравнение 6.12 основано на теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Основные положения этой теории:

1) на поверхности адсорбента имеются отдельные адсорбционные центры, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата и в результате образуется мономолекулярный слой – слой адсорбата, толщина которого равна размеру одной молекулы;

2) взаимодействие между молекулой адсорбата и адсорбционным центром можно рассматривать как равновесную квазихимическую реакцию:

молекула адсорбата + активный центр \rightleftharpoons адсорбционный комплекс;

3) адсорбционные центры энергетически эквивалентны и число их постоянно для данной поверхности;

4) адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

2. Уравнение Фрейндлиха (Г. Фрейндлих):

$$a = K C^{\frac{1}{n}}, \quad (6.14)$$

где a – удельная адсорбция при равновесной молярной концентрации адсорбтива C , моль/кг; C – молярная концентрация адсорбтива после установления адсорбционного равновесия, моль/л; K и $\frac{1}{n}$ – константы, зависящие от природы адсорбента и адсорбтива и от температуры.

Для определения констант K и n уравнение 6.14 логарифмируют и получают зависимость

$$\ln a = \ln K + \frac{1}{n} \ln C. \quad (6.15)$$

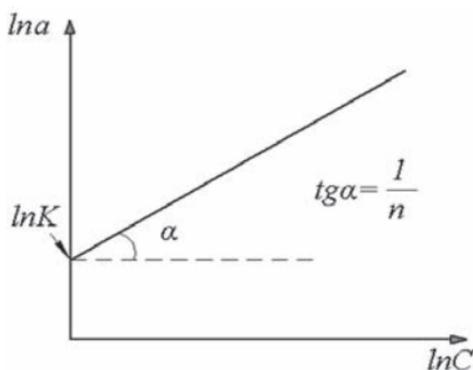


Рисунок 6.4

Графический способ определения констант уравнения Фрейндлиха

Проводят несколько опытов, определяя a_i при разных равновесных значениях C_i . Строят график зависимости $\ln a = f(\ln C)$ (рисунок

6.4). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\ln K$, а тангенс угла наклона дает значение $\frac{1}{n}$.

И в данном случае, правильно найденные константы K и $\frac{1}{n}$ позволяют построить теоретическую изотерму, которая расположится близко к экспериментальной изотерме.

3. Уравнение Гиббса (Дж. У. Гиббс):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (6.16)$$

где Γ – избыточная (гиббсовская) адсорбция, моль/м²; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; $\frac{d\sigma}{dC}$ – изменение поверхностного натяжения раствора при изменении концентрации адсорбтива в объеме раствора, (Дж · л)/(м² · моль); C – молярная концентрация адсорбтива в объеме жидкой фазы, моль/л.

Параметр Γ непосредственно измерить не удастся. Поэтому определяют значения σ_i для нескольких концентраций вещества C_i и строят график зависимости $\sigma = f(C)$ (рисунок 6.5). Методика определения избыточной адсорбции Γ_1 для равновесной концентрации C_1 показано на рисунке 6.5, где

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{l_1}{C_1} = -\frac{d\sigma}{dC}.$$

Подставляя последнее выражение в уравнение 6.16, получаем

$$\Gamma_1 = \frac{C_1}{RT} \cdot \frac{l_1}{C_1} = \frac{l_1}{RT}.$$

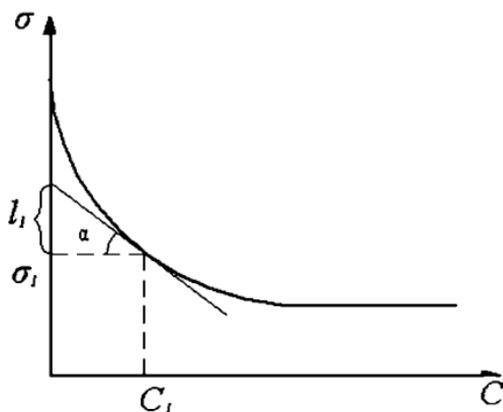


Рисунок 6.5

Графический метод построения изотермы адсорбции $\Gamma = f(C)$ по зависимости поверхностного натяжения от концентрации

Проводя касательные к кривой зависимости $\sigma = f(C)$ для различных C_i и определив отрезки l_i , вычисляют значения соответствующих Γ_i по зависимости

$$\Gamma_i = \frac{l_i}{RT}. \quad (6.17)$$

По вычисленным значениям Γ_i строят изотерму $\Gamma = f(C)$, которая похожа на изотерму, приведенную на рисунке 6.2.

Для описания изотермы мономолекулярной адсорбции на однородной поверхности используют уравнение Ленгмюра. Если поверхность адсорбента энергетически неоднородна, то используют эмпирическое уравнение Фрейндлиха. Уравнением Гиббса описывают изотерму адсорбции на границе «газ – жидкость».

6.3.2. Адсорбция на границе «газ – твердое тело»

Мономолекулярная адсорбция. При мономолекулярной адсорбции молекулы адсорбтива из объема газовой фазы переходят на поверхность адсорбента и образуют мономолекулярный слой на активных центрах поверхности.

Для описания изотермы адсорбции применяют, в основном, уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. При этом вместо концентрации адсорбтива используют его парциальное давление p в газовой фазе:

$$a = a_\infty \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p} \quad \text{и} \quad a = Kp^{\frac{1}{n}}. \quad (6.18)$$

В изотерме адсорбции можно выделить три области (рисунок 6.2).

I-я область – область низких давлений. При низких давлениях в системе удельная адсорбция зависит прямо пропорционально от парциального давления вещества в газовой фазе. Изотерму адсорбции описывает уравнение Ленгмюра, так как при $Kp \ll 1$ можно принять $1 + Kp \approx 1$ и тогда

$$a = a_\infty Kp,$$

то есть удельная адсорбция зависит прямо пропорционально от парциального давления адсорбтива в газовой фазе.

II-я область – область средних давлений. В этой области изотерму адсорбции лучше описывает уравнение Фрейндлиха.

III-я область – область относительно высоких давлений. Активные центры полностью насыщены мономолекулярным слоем адсорбата и повышение парциального давления вещества не приводит к

дальнейшей адсорбции. Эту область изотермы описывает уравнение Ленгмюра, так как при $Kp \gg 1$ можно принять $1 + Kp \approx Kp$ и тогда

$$a = a_{\infty},$$

то есть удельная адсорбция не зависит от парциального давления адсорбтива.

По экспериментально определенному значению a_{∞} может быть вычислен важный параметр – активная удельная поверхность адсорбента $S_{уд}$

$$S_{уд} = a_{\infty} s_1 N_A, \quad (6.19)$$

где a_{∞} – предельная удельная адсорбция, моль/кг; s_1 – площадь, занимаемая одной молекулой, м²; N_A – число Авогадро, моль⁻¹. Для определения $S_{уд}$ обычно используют газы, в которых межмолекулярные взаимодействия на поверхности адсорбента являются слабыми. Значения s_1 имеются в справочной литературе. Например, для азота и аргона они соответственно равны 0,162 нм² и 0,138 нм².

Полимолекулярная адсорбция. Иногда изотермы адсорбции «газ – твердое тело» имеют *s*-образную или ступенчатую формы (рисунок 6.6). *s*-образные зависимости могут получаться, если при адсорбции происходит образование нескольких слоев адсорбата. Ступенчатая адсорбция появляется, если на поверхности имеются энергетически неравнозначные активные центры.

Для объяснения появления указанных типов изотерм адсорбции в 1915 году М. Поляни предложил *теорию полимолекулярной адсорбции*, которая отрицала наличие активных центров на поверхности адсорбента, но допускала образование на ней слоя адсорбата, с толщиной в несколько молекул. Однако теория Поляни не смогла предложить уравнение для описания изотерм полимолекулярной адсорбции.

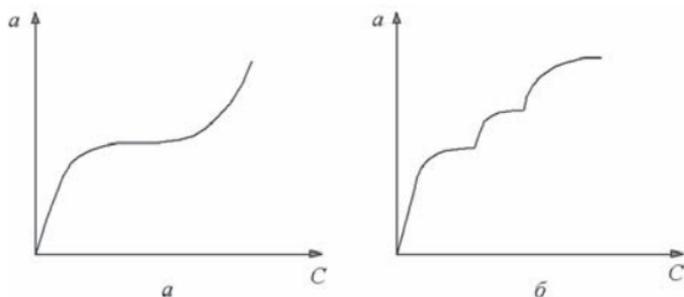


Рисунок 6.6

Изотермы *s*-образной (а) и ступенчатой (б) полимолекулярной адсорбции

Это проблема была преодолена теорией БЭТ (авторы С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер). Теория БЭТ основывается на тех же положениях, что и теория Ленгмюра. Однако вместо положения о мономолекулярной адсорбции вводится другое: *каждая молекула адсорбата является центром адсорбции, что приводит к адсорбции следующей молекулы и возникновению полимолекулярной адсорбции; энергия взаимодействия между молекулами последующих слоев адсорбата считается такой же, как в чистом жидком веществе.*

На основе теории БЭТ было предложено следующее уравнение полимолекулярной адсорбции:

$$a = \frac{a_{\infty} C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_s}\right]}, \quad (6.20)$$

где a – удельная адсорбция при равновесном парциальном давлении адсорбтива p ; p_s – давление насыщенных паров над жидким адсорбтивом (в отсутствие адсорбента); C – константа, характеризующая энергию взаимодействия сконденсированного адсорбата с поверхностью адсорбента; a_{∞} – емкость мономолекулярного слоя.

Для определения параметров a_{∞} и C проводят несколько опытов, измеряя a_i при разных значениях p_i . Формулу (6.20) преобразуют и приводят к виду

$$\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = \frac{1}{a_{\infty} C} + \frac{C-1}{a_{\infty} C} \cdot \frac{p}{p_s}. \quad (6.21)$$

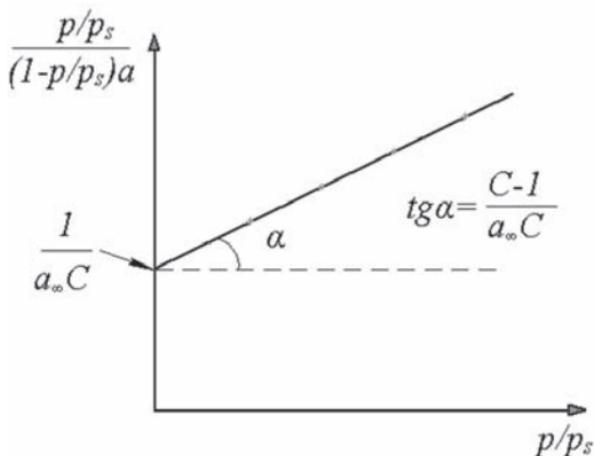


Рисунок 6.7

Графический метод определения констант уравнения БЭТ

Строят график зависимости $\frac{p/p_s}{a(1-p/p_s)} = f\left(\frac{p}{p_s}\right)$ (рисунок 6.7). Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{a_{\infty}C}$, а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс дает значение $\frac{C-1}{a_{\infty}C}$. Исходя из этих данных вычисляют константы a_{∞} и C . Подставив их в уравнение 6.20 можно вычислять величину удельной адсорбции a_i при любом заданном значении p_i .

Взаимодействие первого слоя адсорбата с поверхностью характеризуется константой K уравнения Ленгмюра. Параметр C уравнения БЭТ и параметр K уравнения Ленгмюра связаны соотношением

$$C = Kp_s,$$

где p_s – давление насыщенных паров над жидким адсорбтивом (в отсутствие адсорбента).

6.3.3. Адсорбция на границе «газ – жидкость»

Для описания изотермы адсорбции на границе «газ – жидкость» применяют уравнение Гиббса (6.15):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}.$$

В этом виде адсорбции происходит переход вещества либо из объема раствора на его поверхность $\Gamma > 0$ (*положительная адсорбция*), либо из поверхности в объем раствора $\Gamma < 0$ (*отрицательная адсорбция*).

Если при увеличении концентрации адсорбтива происходит понижение поверхностного натяжения раствора ($d\sigma / dC < 0$), то $\Gamma > 0$. Это говорит о том, что наблюдается *положительная избыточная адсорбция*, то есть молекулы адсорбтива стремятся выйти из объема раствора и расположиться на поверхности раздела фаз. Вещества, для которых наблюдается положительная избыточная адсорбция, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Как правило, они имеют *дифильное строение* – молекула ПАВ содержит одновременно достаточно большой ($C_{10}...C_{20}$) неполярный углеводородный радикал, который является *гидрофобной частью* молекулы, и небольшую полярную группу, являющейся ее *гидрофильной частью*. На рисунке 6.8 гидрофильные части молекул ПАВ изображены кружочками, а гидрофобная часть – извилистыми линиями. Гидрофильную часть молекул ПАВ образуют группы $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$,

$-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др. Молекулы ПАВ из-за дифильного строения хорошо адсорбируются на границе раздела «газ – жидкость». Если растворитель является полярной жидкостью (например, вода), то молекулы ПАВ в поверхностном слое ориентируются так, чтобы полярная группа осталась погруженной в полярную жидкость, а неполярная группа оказалась обращенной к газовой фазе (рисунок 6.8а). В растворе с неполярным растворителем, наоборот, углеводородные радикалы погружены в жидкую фазу, а полярная группа находится в газовой фазе (рисунок 6.8б).

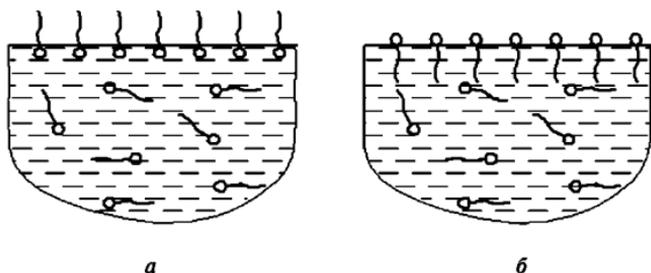


Рисунок 6.8

Ориентация молекул ПАВ на границе «газ – жидкость» в растворах полярной жидкости (а) и неполярной жидкости (б)

Если с увеличением концентрации адсорбтива происходит повышение поверхностного натяжения раствора ($d\sigma / dC > 0$), то $\Gamma < 0$. Следовательно, в этом случае наблюдается *отрицательная избыточная адсорбция*. Ионы или молекулы адсорбтива стремятся покинуть поверхность раздела фаз и уйти в объем раствора. Такими свойствами по отношению к воде обладают низкомолекулярные неорганические электролиты (NaCl , H_2SO_4 и другие), которые называются *поверхностно-инактивными веществами* (ПИВ).

Способность веществ адсорбироваться на границе раздела «газ – жидкость» оценивают по *поверхностной активности* (q), которую определяют из графика $\sigma = f(C)$ при $C \rightarrow 0$ (рисунок 6.9):

$$q = \lim_{C \rightarrow 0} \left(-\frac{d\sigma}{dC} \right) = \text{tg } \alpha_0. \quad (6.22)$$

Для ПАВ $q > 0$, а для поверхностно-инактивных веществ $q \leq 0$.

Для соединений одного и того же гомологического ряда соблюдается *правило Дюкло – Траубе* (Д. Дюкло, 1878 г.; И. Траубе, 1884 г.): *при удлинении углеводородного радикала ПАВ на CH_2 -группу поверхностная активность q увеличивается в 3...3,5 раза.*

Значение коэффициента Дюкло – Траубе 3...3,5 соблюдается при комнатной температуре для водных растворов карбоновых кислот, спиртов, аминов и другие. При температуре 80 °С его значение понижается до 2,7, а вблизи критической температуры становится равным 1,0. В неполярных растворителях при комнатной температуре коэффициент Дюкло – Траубе находится в интервале 1,1...1,2.

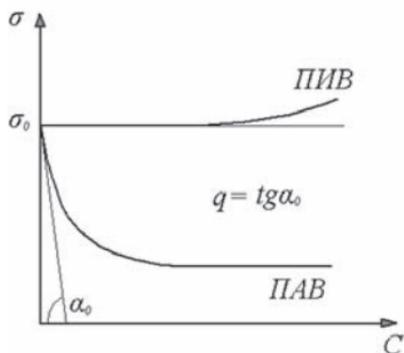


Рисунок 6.9
Определение поверхностной активности q веществ

Правило Дюкло – Траубе соблюдается только для ПАВ с числом атомов углерода менее 10 и при их невысокой концентрации в растворе. В этом случае имеет место горизонтальная ориентация углеводородного радикала на границе раздела фаз (рисунок 6.10а).

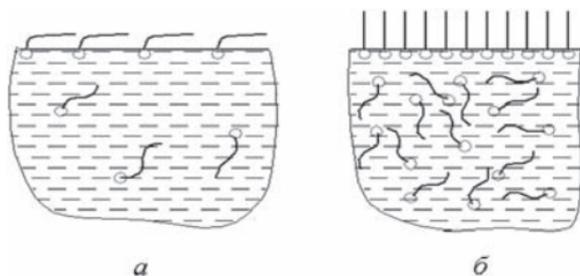


Рисунок 6.10

Горизонтальная ориентация углеводородного радикала (а) и образование частокола Ленгмюра (б) на границе раздела «газ – жидкость»

При сравнительно высоких концентрациях ПАВ с числом атомов углерода в радикале более 12 на границе раздела фаз образуется

так называемый *часток Ленгмюра* – углеводородные радикалы располагаются вертикально к поверхности (рисунок 6.10б). По этой причине вещества одного и того же класса имеют одинаковые значения Γ_{∞} .

Совместное решение уравнений Ленгмюра (6.12) и Гиббса (6.16) приводит к *уравнению Шишковского* (Б. Шишковский, 1908 г.), которое достаточно хорошо описывает изотерму поверхностного натяжения в широком интервале концентраций ПАВ:

$$\sigma_0 - \sigma = A_{\infty} RT \ln(1 + KC), \quad (6.23)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя; σ – поверхностное натяжение раствора ПАВ при концентрации C ; A_{∞} – предельная абсолютная адсорбция; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; K – константа равновесия адсорбции.

6.3.4. Адсорбция на границе «жидкость – твердое тело»

На границе «жидкость – твердое тело» происходит переход молекул или ионов адсорбтива из объема раствора на поверхность адсорбента.

Различают 2 вида адсорбции:

- *молекулярная* – адсорбатом являются молекулы неэлектролита;
- *ионная* – адсорбатом являются ионы из раствора электролита.

Молекулярная адсорбция. Особенностью этого вида адсорбции является то, что за активный центр поверхности адсорбента конкурируют молекулы растворителя и растворенного вещества. Величину удельной адсорбции растворенного вещества a можно вычислить, если измерить его молярную концентрацию его в исходном растворе C_0 и равновесную концентрацию C_1 после помещения в раствор адсорбента:

$$a = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V \cdot 1000}{m}, \quad (6.24)$$

где V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; m – масса адсорбента, г; 1000 – коэффициент пересчета для выражения значения a в единицах ммоль/г. На величину удельной адсорбции влияют ряд факторов.

1. Природа адсорбента. Адсорбент из неполярного вещества лучше адсорбирует неполярные адсорбтивы, а адсорбент из полярного вещества – полярные адсорбтивы. На адсорбируемость вещества

влияет также соотношение размеров его молекул и размеров пор адсорбента. Большие молекулы адсорбтива могут не попасть в узкие поры адсорбента, что приведет к снижению величины удельной адсорбции.

2. Природа растворителя. Чем хуже адсорбируется растворитель на адсорбенте, тем лучше происходит адсорбция растворенного вещества. Какой из компонентов раствора – растворитель или растворенное вещество – будет адсорбироваться лучше, можно оценить по их *теплотам смачивания* поверхности данного адсорбента. На активных центрах преимущественно адсорбируется тот компонент раствора, у которого *теплота смачивания* поверхности адсорбента выше.

Для приближенной оценки адсорбируемости вещества из различных растворов можно считать, что чем выше поверхностное натяжение σ растворителя, тем хуже его адсорбируемость. Тогда на адсорбенте лучше произойдет адсорбция растворенного вещества. Поэтому адсорбция веществ из водных растворов происходит лучше, чем из жидкостей с меньшим значением σ . Однако в некоторых случаях эта закономерность не соблюдается.

3. Природа адсорбтива. Наиболее важным правилом, определяющим влияние природы адсорбтива, является *правило уравнивания полярностей Ребиндера*: *вещество С может адсорбироваться на границе раздела фаз А и В, если оно своим присутствием будет уравнивать разность полярностей этих фаз.*

Так как полярность вещества характеризуется его диэлектрической проницаемостью ϵ , то вещество С будет адсорбироваться, если соблюдаются условия $\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B$ или $\epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$.

В процессе адсорбции предварительно происходит разрыв межмолекулярных связей между молекулами растворителя и адсорбтива. Поэтому при оценке адсорбируемости вещества из раствора можно пользоваться *правилом Шилова*: *чем лучше растворитель растворяет вещество, тем хуже вещество адсорбируется из раствора.*

Приведенные выше закономерности используют для качественной оценки адсорбируемости вещества из различных растворов разными адсорбентами.

Для количественного описания изотермы адсорбции в областях низкой и высокой концентрации адсорбтива (области I и III на рисунке 6.2) применяют уравнение Ленгмюра, а в области средних концентраций (область II на рисунке 6.2) – уравнение Фрейндлиха.

Ионная адсорбция. Различают 3 вида ионной адсорбции.

1. *Эквивалентная адсорбция* – это когда происходит адсорбция эквивалентного количества, как катионов, так и анионов. При этом сначала адсорбируется один из ионов, который затем притягивает из раствора к поверхности свой противоион. Такой вид ионной адсорбции встречается при поглощении адсорбентом из раствора слабых электролитов. Для описания изотермы адсорбции можно воспользоваться уравнениями Ленгмюра (6.12) и Фрейндлиха (6.14).

2. *Обменная адсорбция* происходит в том случае, если взамен поглощаемого иона адсорбент отдает в раствор ион того же знака заряда.

При адсорбции ионов наблюдаются следующие закономерности:

- чем выше заряд иона, тем выше его адсорбируемость;
- при одинаковом заряде лучше адсорбируется тот ион, у которого масса больше;
- чем лучше гидратируется ион (чем выше теплота гидратации), тем хуже его адсорбируемость.

Обменную адсорбцию описывает уравнение Никольского

$$\frac{z_1 \sqrt{a_1}}{z_2 \sqrt{a_2}} = K \frac{z_1 \sqrt{C_1}}{z_2 \sqrt{C_2}}, \quad (6.25)$$

где a_1 и a_2 – удельная адсорбция 1-го и 2-го иона (например, Na^+ и Ca^{2+}), моль/кг; C_1 и C_2 – молярные концентрации ионов после установления адсорбционного равновесия, моль/л; z_1 и z_2 – заряды ионов; K – константа.

Этот вид адсорбции происходит при применении в качестве адсорбента ионообменных смол – *катионитов* и *анионитов*.

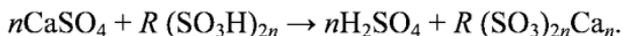
Катионит – адсорбент, который обменивается с раствором катионами (КУ-1... КУ-9 и другие). Матрицу катионита получают путем сополимеризации стирола и дивинилбензола, добавляемого в количестве около 8 % для поперечной сшивки линейного полистирола. Таким образом, получается пространственная сетка углеводородных цепей (матрица). Далее матрицу катионита обрабатывают химическими реагентами, прививая к нему функциональные группы, которые замещают в бензольных кольцах ионы водорода. Чаще всего – это сульфогруппа $-\text{SO}_3\text{H}$. При помещении в водный раствор матрица способна увеличивать свой объем в 1,2...2 раза. Это происходит за счет взаимодействия с полярными молекулами воды. В пищевой промышленности применяют катионит КУ-2-8ЧС и его зарубежные аналоги Dowex HCR-W2(E), Dowex MONOSPHERE C 75 NG.

Анионит – адсорбент, который обменивается с раствором анионами (АВ-15...АВ-20). Матрица анионита такая же, как у катионита, то есть синтезирована из стирола и дивинилбензола. К этой матрице привиты функциональные группы – вторичные и третичные аминогруппы. В пищевой промышленности используют анионит АВ-17-8 и его зарубежные аналоги Dowex SBR C, Amberlite IRA-400 (ОН), Дуолайт АРА-366 и т.д.

Применяемые катиониты могут быть в H^+ -форме, то есть содержать группу $-SO_3H$, или в Na^+ -форме и содержать группу $-SO_3Na$. Катиониты в H^+ -форме используют для обессоливания воды, а в Na^+ -форме – для умягчения воды.

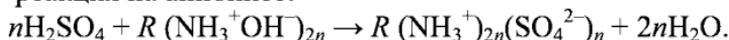
При обессоливании воду пропускают сначала через реактор с катионитом в H^+ -форме, затем – через реактор с анионитом. На примере удаления из воды растворенной соли $CaSO_4$ уравнение реакции на ионитах выглядит следующим образом:

а) реакция на катионите:



Так ионы Ca^{2+} минерализованной воды задерживаются в реакторе с катионитом, а из реактора выходит слабый раствор серной кислоты, который направляется в реактор с анионитом;

б) реакция на анионите:



В реактор с анионитом поступает слабый раствор кислоты, анион кислоты задерживается анионитом и из реактора выходит деминерализованная вода.

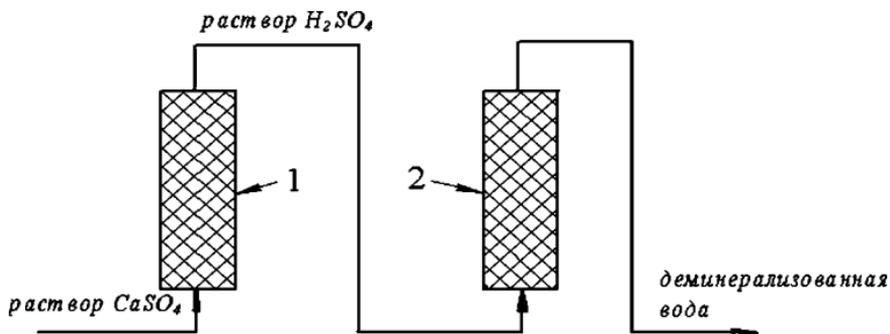


Рисунок 6.11

Схема деминерализации воды с использованием ионообменных смол:

1 – ионообменник с катионитом, 2 – ионообменник с анионитом

Таким образом, при фильтрации воды сквозь слой ионитов происходит обменная адсорбция – на катионите адсорбируются катионы Ca^{2+} , а на анионите – анионы SO_4^{2-} . После пропускания определенного объема воды происходит насыщение ионитов указанными ионами. Поэтому для обеспечения дальнейшей работоспособности ионитов требуется процесс регенерации. С этой целью через слой катионита пропускают раствор сильной кислоты, который восстанавливает его H^+ -форму. Анионит регенерируют путем пропускания через него раствора щелочи.

3. *Специфическая адсорбция* – это когда адсорбент избирательно и необменно поглощает только один вид ионов. Впервые этот вид адсорбции изучен К. Фаянсом и Ф. Панетом (1913) в процессе выделения радиоактивных изотопов: *радиоактивный изотоп, присутствующий в растворе в микроконцентрациях в форме катиона, тем сильнее сорбируется выпадающим или заранее полученным осадком, чем меньше растворимость соединения, которое образует этот катион с анионом осадка (правило Фаянса – Панета).*

Другая формулировка этого правила (*правило Фаянса – Панета – Пескова*): *на поверхности твёрдого вещества преимущественно адсорбируются те ионы, которые могут достраивать кристаллическую решётку, то есть входят в её состав, изоморфны или образуют труднорастворимое соединение с ионами, составляющими кристаллическую решётку.*

Часто это тот ион раствора, который содержится в составе самого адсорбента. Например, если адсорбентом является кристалл AgI , а в растворе содержатся ионы Na^+ , NO_3^- , Γ , то специфически адсорбируется ион Γ .

Согласно последнему правилу, специфически могут адсорбироваться и другие ионы, если их размеры мало отличаются от размера ионов кристаллической решетки адсорбента. Например, на кристалле AgI специфически адсорбируются ионы Cl^- , Br^- , CN^- и CNS^- , в то время как ионы NO_3^- , OH^- , PO_4^{3-} не адсорбируются.

6.4. Когезия, адгезия, смачивание и растекание

Когезия (от лат. *cohaesus* – сцепленный, связанный). Диспергирование конденсированного тела сопровождается разрывом химических или межмолекулярных связей между составляющими его частицами, молекулами, атомами или ионами. *Сцепление частей одного и*

того же однородного тела (жидкого или твердого) называется когезией. Свободная энергия разделения тела на части сечением в 1 м^2 и удаления их на такое расстояние, когда нарушается целостность тела, называется *работой когезии* (W_k). Каждая из двух образовавшихся поверхностей имеет свободную поверхностную энергию, равную σ . Поэтому работу когезии определяют по формуле

$$W_k = 2\sigma, \quad (6.26)$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия (для твердых тел) или поверхностное натяжение (для жидкостей) на границе раздела между конденсированной и газовой фазами. Единица измерения W_k – Дж/м².

Адгезия (от лат. *adhaesio* – прилипание, притяжение) – это процесс возникновения межмолекулярных взаимодействий между двумя приведенными в контакт разнородными фазами. Обратимая изотермическая работа, необходимая на разрыв образовавшихся связей между разнородными фазами на площади сечением 1 м^2 , называется *работой адгезии* (W_a). Работу адгезии вычисляют по уравнению Дюпре:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12}, \quad (6.27)$$

где σ_1 – поверхностное натяжение на границе «первая фаза – газ»; σ_2 – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела «вторая фаза – газ»; σ_{12} – межфазное натяжение на границе между двумя фазами. Единица измерения W_a – $\left[\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}\right]$.

Из уравнения 6.27 следует, что на отрыв одной фазы от другой необходимо затрачивать тем больше работы, чем больше поверхностные натяжения исходных фаз и чем меньше межфазное натяжение на границе конденсированных фаз.

Рассмотрим работу адгезии на границе раздела между двумя жидкостями. При образовании межфазной границы между двумя несмешивающимися жидкостями разной полярности межфазная энергия σ_{12} определяется по *правилу Антона* (уравнение 6.2):

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2,$$

где σ_1 – поверхностное натяжение более полярной жидкости; σ_2 – поверхностное натяжение менее полярной жидкости; σ_{12} – межфазное натяжение на границе между двумя жидкостями. Если жидкости взаимно ограниченно растворимы, то σ_1 и σ_2 относятся к их насыщенным растворам. Для систем, в которых имеет место специфиче-

ское взаимодействие между молекулами двух жидкостей (например, образование водородных связей), правило Антонова не соблюдается.

Подстановка выражения σ_{12} в уравнение 6.27 приводит к интересному результату:

$$W_a = 2\sigma_2 = W_{к(2)}, \quad (6.28)$$

где $W_{к(2)}$ – работа когезии менее полярной жидкости. Из уравнения 6.28 следует, что при нарушении контакта двух жидкостей различной полярности образование новой поверхности происходит по менее полярной фазе. При этом на поверхности более полярной жидкости остается тонкий слой менее полярной жидкости.

Смачивание – это поверхностное явление, при котором жидкость взаимодействует с твердым телом в объеме третьей фазы (чаще третья фаза является газообразным). В такой системе имеются три поверхности раздела фаз с соответствующими удельными свободными поверхностными энергиями: 1) «твердое тело – газ» (σ_2); 2) «жидкость – газ» (σ_1); 3) «твердое тело – жидкость» (σ_{12}) (рисунок 6.12). Если на твердую поверхность нанести каплю жидкости, то угол θ , образованный между поверхностями «твердое тело – жидкость» и «жидкость – газ», называется *краевым углом* или *углом смачивания*. На месте встречи всех трех фаз образуется *линия смачивания*. Закрытая линия смачивания вокруг капли называется *периметром смачивания*. Угол смачивания θ отсчитывают в сторону смоченной поверхности, а значение его в состоянии равновесия определяют по *закону Юнга* (Т. Юнг, 1804 г.):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_2 - \sigma_{12}}{\sigma_1}, \quad (6.29)$$

где σ_1 – поверхностное натяжение на границе «жидкость – газ»; σ_2 – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела «твердое тело – газ»; σ_{12} – межфазное натяжение на границе «твердое тело – жидкость».

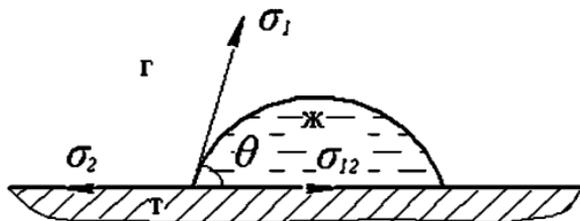


Рисунок 6.12

Положение капли жидкости на лиофильной поверхности

Если $\cos \theta > 0$, то $\theta < 90^\circ$ и жидкость смачивает данную поверхность – поверхность *лиофильная* (*гидрофильная*, если жидкой фазой является вода). При $\cos \theta < 0$ значение $\theta > 90^\circ$ и жидкость не смачивает поверхность – поверхность *лиофобная* (*гидрофобная*). Границей смачиваемости и несмачиваемости является $\cos \theta = 0$ ($\theta = 90^\circ$) и при этом значении происходит *инверсия смачиваемости*.

Из уравнений (6.27) и (6.29) получается уравнение Дюпре – Юнга

$$W_a = \sigma_1(1 + \cos \theta). \quad (6.30)$$

Из последнего уравнения вытекает важное следствие, что изменяя поверхностное натяжение на границе «жидкость – газ» можно изменить работу адгезии. Поэтому одним из методов уменьшения работы адгезии является применение *поверхностно-активных веществ* (ПАВ), которые снижают поверхностное натяжение жидкостей.

Растекание (полное смачивание) происходит при $\theta = 0$. При этом капля жидкости растекается по поверхности и образует тонкую пленку. Это происходит при выполнении соотношения $\sigma_2 \geq \sigma_{12} + \sigma_1$.

Для количественной характеристики поведения жидкости на твердой поверхности используют *коэффициент растекания* (*коэффициент Гаркинса*) (f). Он определяется как разность работ адгезии и когезии

$$f = W_a - W_k. \quad (6.31)$$

Если $f > 0$, то жидкость растекается по твердой поверхности. В случае $f < 0$ растекание не происходит.

6.5. Особенности искривленной поверхности.

Капиллярные явления

Искривление поверхности раздела фаз происходит:

- при диспергировании вещества;
- при нахождении жидкости в капилляре.

Капиллярные явления проявляются во всех случаях, когда происходит искривление поверхности жидкости:

- 1) в узких сосудах и в капиллярах твердых пористых тел возникают выпуклые или вогнутые формы поверхности жидкости;
- 2) в отсутствии силы тяжести или в случае очень малых масс жидкость (капля) принимает форму шара;

- 3) газовые пузырьки в жидкости имеют сферическую форму;
 4) в эмульсиях частицы ДФ стремятся принимать шарообразную форму.

К капиллярным явлениям относят также процессы, протекающие на искривленных поверхностях твердых частиц ДФ.

Средняя кривизна H искривленной поверхности определяется по формуле:

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (6.32)$$

где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны искривленной поверхности.

Для различных искривленных поверхностей кривизну вычисляют по следующим формулам:

- 1) для цилиндрической поверхности $r_2 = \infty$ и кривизна ее равна

$$H = \frac{1}{2r}, \quad (6.33)$$

где r – радиус цилиндра;

- 2) для сферической частицы $r_1 = r_2$ и кривизна поверхности определяется как

$$H = \frac{1}{r}; \quad (6.34)$$

- 3) кривизна поверхности столбика жидкости внутри капилляра вычисляется по формуле

$$H = -\frac{\cos \theta}{r}, \quad (6.35)$$

где θ – угол смачивания жидкостью стенки капилляра; r – радиус капилляра.

Для выпуклой поверхности $H > 0$, для вогнутой поверхности $H < 0$ (рисунок 6.13).

Давление в жидкой фазе под искривленной поверхностью.

Искривление поверхностного слоя приводит к появлению дополнительного внутреннего давления в жидкой фазе Δp_r . Величина его зависит от кривизны поверхности и поверхностного натяжения жидкости σ .

Давление под искривленной поверхностью определяется по уравнению Лапласа (П. Лаплас, 1806 г.):

$$p_r = p_0 + \Delta p_r = p_0 + 2\sigma H, \quad (6.36)$$

где p_0 – давление под плоской поверхностью жидкости; Δp_r – дополнительное давление, зависящее от кривизны поверхности; σ – поверхностное натяжение на границе «газ – жидкость»; H – кривизна поверхности.

Из уравнения 6.36 следует, что под выпуклой поверхностью жидкости (положительная кривизна, $H > 0$) создается давление более высокое ($\Delta p_r > 0$), чем под плоской поверхностью. Если поверхность жидкости вогнутая (отрицательная кривизна, $H < 0$), давление в ней меньше, чем под плоской поверхностью ($\Delta p_r < 0$).

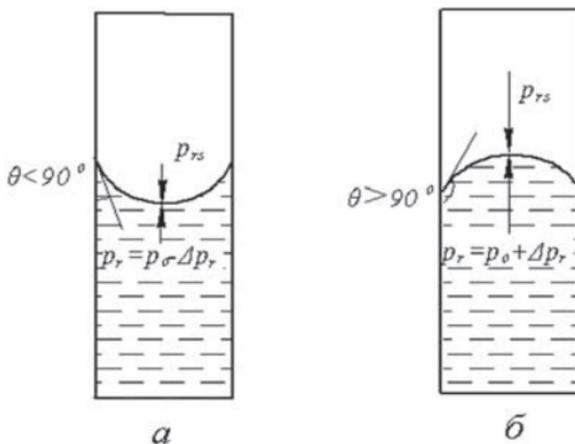


Рисунок 6.13

Изменение давления в жидкой фазе под вогнутой (а) и под выпуклой (б) поверхностью

Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью. Искривление поверхности приводит к изменению давления насыщенного пара p_{rs} над ней по сравнению с давлением насыщенного пара над плоской поверхностью p_0 . Оно зависит от кривизны поверхности. Эта зависимость описывается *уравнением Кельвина* (У. Томсон – лорд Кельвин, 1871 г.):

$$\ln \frac{p_{rs}}{p_0} = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r}, \quad (6.37)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости; V_m – молярный объем жидкости; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; r – радиус средней кривизны поверхности. В уравнении 6.37 знак «+» относится к выпуклой поверхности жидкости, а знак «-» – к вогнутой поверхности. Следовательно, давление насыщенных паров над выпуклой поверхностью выше, а над вогнутой поверхностью ниже, чем над плоской поверхностью.

Уравнения 6.36 и 6.37 позволяют описывать свойства систем с искривленной поверхностью раздела фаз.

6.5.1. Капиллярная конденсация

Конденсацию паров смачивающей жидкости в капиллярах и микротрещинах твердого тела с образованием жидкой фазы называют *капиллярной конденсацией*. Такое явление возникает при помещении высокопористого твердого адсорбента с диаметром пор 2...200 нм в газовую фазу, содержащей пары какой-либо жидкости. Первоначально на дне капилляра образуется полимолекулярный адсорбционный слой, который приводит к возникновению небольшого столбика жидкости с вогнутым мениском (отрицательная кривизна по отношению к жидкой фазе). Если выразить радиус кривизны r через радиус капилляра r_k как $r = r_k / \cos \theta$, то уравнение 6.37 принимает следующий вид:

$$\ln \frac{p_{rs}}{p_0} = - \frac{2\sigma V_m \cos \theta}{RT r_k}, \quad (6.38)$$

где r_k – радиус капилляра; θ – угол смачивания жидкостью стенки капилляра.

Из уравнения 6.38 следует, что давление насыщенных паров над вогнутым мениском тем ниже, чем меньше радиус капилляра. Поэтому в капилляре пары могут конденсироваться:

– при более высокой температуре;

– при более низких значениях давления, чем над плоской поверхностью.

На основе *теории объемного заполнения микропор* (ТОЗМ) и уравнения Кельвина (уравнение 6.38) М. М. Дубинин и Л. В. Радужевич получили уравнение изотермы адсорбции в капиллярах:

$$\ln a = \ln a_\infty - \left(\frac{RT}{E} \ln \frac{p_{rs}}{p_0} \right)^n, \quad (6.39)$$

где a – удельная адсорбция при данном парциальном давлении адсорбтива; p_{rs} – давление насыщенного пара в газовой фазе; a_∞ – удельная адсорбция при полном заполнении микропор адсорбента (предельная удельная адсорбция); p_0 – давление насыщенного пара над чистым жидким адсорбтивом в отсутствии адсорбента; E – характеристическая энергия адсорбции; $n = 1...6$ – показатель степени, выражаемый целыми числами. В большинстве случаев $n = 2$. Лишь для случаев, когда начальные теплоты адсорбции очень велики, $n > 2$.

Определив a_∞ по экспериментальным данным, можно вычислить суммарный объем микропор адсорбента

$$V_0 = a_\infty V_m, \quad (6.40)$$

V_m – молярный объем жидкого адсорбата; V_0 – суммарный объем пор адсорбента.

6.5.2. Капиллярное поднятие

Если жидкость хорошо смачивает стенки капилляра, то образуется вогнутая поверхность раздела фаз и под ней возникает отрицательное дополнительное давление ($\Delta p_r < 0$). Поэтому для уравновешивания давлений в жидкости под плоской поверхностью (p_0) и в жидкости внутри капилляра необходимо создать дополнительное гидростатическое давление столбика жидкости высотой h (рисунок 6.14а). Высота поднятия жидкости в капилляре h определяется *формулой Жюрена*:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_k(\rho_{ж} - \rho_{в})g}, \quad (6.41)$$

где θ – угол смачивания стенки капилляра жидкостью; r – радиус капилляра; $\rho_{ж}$ и $\rho_{в}$ – плотности жидкости и ее насыщенного пара (или воздуха); g – ускорение свободного падения. Так как $\rho_{ж} \gg \rho_{в}$, то в уравнении 6.41 величиной плотности насыщенных паров ($\rho_{в}$) можно пренебречь и тогда

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_k \rho_{ж} g}. \quad (6.42)$$

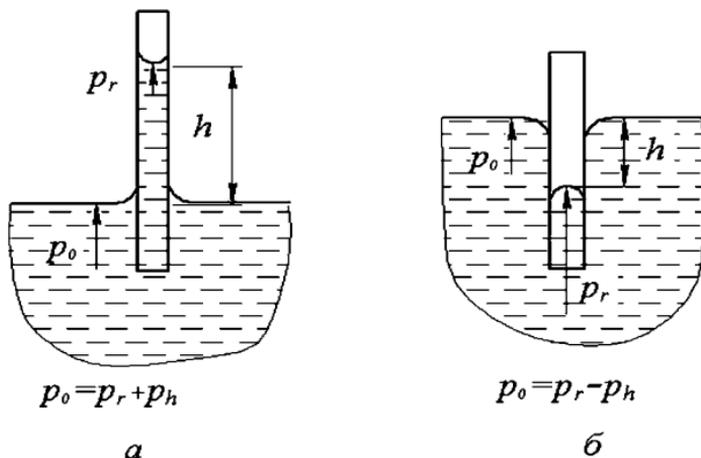


Рисунок 6.14

Схема выравнивания давления в жидкости под искривленной и плоской поверхностями при смачивании (а) и несмачивании (б) стенок капилляра

Если жидкость смачивает стенки капилляра ($\cos \theta > 0$), то она поднимается по капилляру и высота поднятия тем выше, чем меньше радиус капилляра. В случае несмачивания ($\cos \theta < 0$) $h < 0$, то есть при погружении капилляра в жидкость, уровень границы раздела фаз внутри него будет ниже уровня жидкости в сосуде, в которую она налита (рисунок 6.14б).

6.5.3. Растворимость, собирательная рекристаллизация и изотермическая перегонка в дисперсных системах

При нахождении в дисперсионной среде частицы ДФ могут претерпевать различные изменения. С увеличением дисперсности эти процессы протекают более интенсивно.

1. *Растворимость частиц ДФ в дисперсионной среде* описывается уравнением, аналогичным уравнению 6.37

$$\ln \frac{s_r}{s_0} = \frac{2\sigma V_m}{RT r}, \quad (6.43)$$

где s_r , s_0 – растворимость в дисперсионной среде сферических микро- и макрочастиц соответственно; r – радиус микрочастицы; V_m – молярный объем частицы; σ – удельная свободная энергия поверхности на границе частица-растворитель.

Из уравнения 6.43 видно, что с уменьшением радиуса частицы растворимость ее возрастает. Таким образом, чем меньше частица, тем лучше она растворяется.

2. *Собирательная рекристаллизация* вызывает укрупнение кристаллов поликристаллического материала за счет исчезновения более мелких кристаллов. Из-за высокой дисперсности давление насыщенного пара над мелкими кристаллами выше (уравнение 6.37). Поэтому скорость их возгонки превышает скорость возгонки крупных кристаллов. Образующиеся пары легко конденсируются на поверхности более крупных кристаллов, над которыми давление насыщенных паров имеет меньшее значение.

3. *Изотермическая перегонка* протекает с увеличением объема крупных капель с одновременным исчезновением мелких капель. Высокое давление насыщенных паров над поверхностью мелких капель приводит к их быстрому испарению. Затем пары конденсируются на поверхности более крупных частиц, вблизи которой давление насыщенных паров имеет меньшее значение (уравнение 6.37).

7. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

7.1. Классификация дисперсных систем

К сожалению, до настоящего времени нет устоявшейся и общепринятой терминологии в области изучения ДС. Поэтому для того, чтобы разобраться в понятиях и определениях необходимо рассмотреть все подходы к их классификации, которую проводят на основе различных характеристик ДС.

А. Классификация по размеру частиц ДФ. В разделе 6.1 было показано, что по мере дробления тела происходит значительное увеличение суммарной площади поверхности его частиц и в ДС появляется значительная свободная поверхностная энергия, которая дестабилизирует систему. Поэтому по мере диспергирования в ней все более существенно начинают проявляться различные поверхностные явления, классификация которых приведена в разделе 6.2.

В коллоидной химии по размеру частиц ДФ системы подразделяются на следующие классы:

1) *молекулярно-ионные дисперсные системы или истинные растворы* (размер частиц менее 10^{-9} м); примеры: раствор сахара или NaCl в воде;

2) *коллоидно-дисперсные или ультрамикроретерогенные системы* (размер частиц $10^{-7} \dots 10^{-9}$ м); примеры: коллоидная система, частицы которой состоят из 20...500 молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в водной среде; раствор белка в воде;

3) *микроретерогенные системы (суспензии, эмульсии и аэрозоли)* с размерами частиц $10^{-5} \dots 10^{-7}$ м;

4) *грубодисперсные системы* – суспензии, эмульсии, порошки и пены с размерами частиц более 10^{-5} м.

С развитием нанотехнологий возникла необходимость и в классификации объектов нанометровых размеров. Поскольку масштабные эффекты начинают проявляться в свойствах вещества при размерах менее 100 нм и наиболее отчетливо наблюдаются при размерах 1...10 нм, то к *наночастицам* относятся объекты с размерами 1...100 нм ($10^{-9} \dots 10^{-7}$ м), то есть коллоидные частицы. Одним из критериев определения верхней границы размеров наночастиц является примерно одинаковое количество в частице поверхностных и объемных атомов. В зависимости от формы такая частица содержит $10^3 \dots 10^5$ атомов.

Еще более малые образования, состоящие из группы близко расположенных и тесно связанных друг с другом атомов, ионов или молекул, называются *кластерами* (от англ. *cluster* – рой, скопление, пучок). Кластеры уже имеют квазимолекулярную структуру и не могут быть рассмотрены как отдельная фаза.

Б. Классификация по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Эта классификация была впервые предложена В. Оствальдом (1891 г.) и оказалась весьма удобной при изучении всех возможных ДС. Как ДФ, так и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и газообразном. По данной классификации каждый тип ДС записывают в виде дроби: агрегатное состояние ДФ в числителе, а дисперсионной среды – в знаменателе. Например, система Т/Ж состоит из твердой ДФ и жидкой дисперсионной среды.

По данной классификации систему Г/Г не рассматривают как ДС, так как она не имеет определенную межфазную границу.

1. ДС с газообразной дисперсионной средой: Ж/Г – туман; Т/Г – дым, порошок, пыль; (Т + Ж)/Г – смог. Если частицы имеют коллоидно-дисперсные размеры ($10^{-7} \dots 10^{-9}$ м) и силы взаимодействия между ними незначительны, то независимо от агрегатного состояния ДФ они имеют общее название – *аэрозоли*.

2. ДС с жидкой дисперсионной средой: Г/Ж – пена; Ж/Ж – эмульсия, Т/Ж – суспензия. Если частицы суспензии имеют коллоидно-дисперсные размеры, то системы Т/Ж имеют общее название – *лиозоли*. Их делят на два вида: а) *гидрозоли* – системы с водной дисперсионной средой; б) *органозоли* – системы, в которых дисперсионной средой являются органические жидкости.

3. ДС с твердой дисперсионной средой: Г/Г – твердые пены (пеннопласт, пемза); Ж/Т – твердые эмульсии (овощи, фрукты, жемчуг), Т/Т – сплавы металлов.

В. Классификация по мерности. Классификация ДС по мерности основывается на геометрии и числе измерений характерных размеров ДФ. *Характерными* считаются те взаимно перпендикулярные размеры частиц (длина, ширина и высота), которые определяют степень измельчения по указанным направлениям.

Если частица ДФ имеет характерные размерности по всем трем направлениям, то они относятся к *трехмерным* системам (частицы, капли и пузырьки).

В *двухмерных* системах характерная размерность определяется в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Третья размерность

(длина нити, волокна или капилляра) не определяет степень измельчения.

В одномерных системах только одна характерная размерность – толщина пленки, чешуи, диска или пластинки – определяет степень измельчения частицы, а два других размера характеризуют ее габаритные размеры.

Г. Классификация по характеру взаимодействия частиц ДФ и молекул дисперсионной среды. В зависимости от того, насколько близки или различны по своим свойствам ДФ и дисперсионная среда, ДС с жидкой дисперсионной средой разделяют на *лиофильные* и *лиофобные*.

В *лиофильных* ДС интенсивность межмолекулярных сил по обе стороны границы раздела фаз близка. Поэтому удельная свободная поверхностная энергия (для жидкости – поверхностное натяжение) имеет небольшое значение. В них свободная поверхностная энергия компенсирована энтропийным фактором, который вызван участием частиц в тепловом броуновском движении. Такая компенсация реализуется, если поверхностное натяжение σ_{12} меньше критической величины $\sigma_{кр}$:

$$\sigma_{кр} = \frac{\beta kT}{d^2}, \quad (7.1)$$

где $\sigma_{кр}$ – критическое межфазное натяжение; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; β – коэффициент, зависящий от концентрации и формы частиц ($\beta = 5 \dots 10$); d – поперечный размер частицы.

Для частиц коллоидных размеров ($d \approx 10^{-8}$ м) $\sigma_{кр}$ составляет сотые доли мДж/м².

В *лиофильных* ДС межфазная граница (поверхностный слой частицы) может быть размыта и по толщине нередко соизмерима с размером частиц дисперсной фазы. Они термодинамически равновесны и всегда высокодисперсны, образуются самопроизвольно и при постоянстве условий могут существовать сколь угодно долго.

К *лиофильным* ДС относятся растворы высокомолекулярных соединений и мицеллярные растворы ПАВ.

В *лиофобных* ДС силы межмолекулярных взаимодействий в дисперсионной среде и в ДФ значительно отличаются. Поэтому удельная свободная поверхностная энергия находится в интервале от нескольких единиц до нескольких сотен (и тысяч) мДж/м². Граница раздела фаз выражена достаточно четко. *Лиофобные* ДС являются термодинамически неравновесными системами. Избыточная свободная поверхностная энергия обуславливает протекание в них различ-

ных поверхностных явлений с переходом системы в энергетически более выгодное состояние (раздел 6.2). Нестабильные лиофобные ДС непрерывно изменяют свою дисперсность в сторону укрупнения частиц вплоть до полного расслоения. Однако при соответствующей стабилизации лиофобные дисперсные системы могут сохранять дисперсность в течение длительного времени.

Д. Классификация по характеру взаимодействия между частицами ДФ. Различные ДС имеют разные структурно-механические свойства, которые необходимо учитывать при проведении технологических процессов.

Эти свойства являются предметом изучения *реологии* – науки о деформациях и текучести сплошных сред, обнаруживающих упругие, пластические и вязкие свойства в различных сочетаниях.

Структурно-механические свойства ДС связаны с их структурой и зависят от интенсивности взаимодействия частиц ДФ друг с другом. По этому признаку различают два вида ДС.

1. *Свободнодисперсные* (бесструктурные) системы, в которых отсутствуют или проявляются незначительно силы взаимодействия между частицами ДФ. В таких системах частицы ДФ могут свободно перемещаться в объеме ДС в результате броуновского движения. Свободнодисперсные системы не оказывают сопротивления усилию сдвига, обладают текучестью и всеми остальными свойствами обычных жидких систем. К ним относятся лиозоли, разбавленные суспензии и эмульсии, а также аэрозоли.

2. *Связнодисперсные* (структурированные) системы, в которых между частицами ДФ образуются контакты различной прочности и в ДС возникает пространственный каркас. В этом случае частицы ДФ не могут свободно перемещаться и участвовать в броуновском движении, а совершают лишь тепловые колебательные движения в закрепленных участках пространственной сетки.

Прочность структуры связнодисперсных систем зависит от прочности контактов между частицами ДФ. Если контакт происходит через прослойку дисперсионной среды, то образуется непрочная *коагуляционная структура*.

Им свойственно явление *тиксотропии* – способность к самопроизвольному восстановлению после механических разрушений в подвижной дисперсионной среде. К системам с коагуляционной структурой относятся *гели* и *студни*.

В отсутствии прослойки дисперсионной среды между частицами возникает *фазовый контакт* и образуется *конденсационно-кристаллизационная структура*. В таких системах между частицами ДФ обра-

зуются прочные химические связи. К ним относятся хрупкие гели, капиллярно-пористые диафрагмы и мембраны и ДС типа Т/Т.

Между свободнодисперсными и связнодисперсными системами промежуточное положение занимают переходные ДС, которые называются *структурированными жидкостями*. В них частицы ДФ объединены в рыхлые агрегаты, но не образуют сплошной пространственный каркас. Эти агрегаты можно рассматривать как отдельные куски пространственного каркаса, которые по тем или иным причинам не смогли создать единую структуру. К ним относятся ДС с малой концентрацией ДФ, но с явно выраженной тенденцией частиц к образованию связей друг с другом.

7.2. Количественные характеристики дисперсных систем

Для количественной характеристики ДС наиболее часто применяются 4 параметра.

1. *Поперечный размер* частиц дисперсной фазы $[d] = \text{м}$ (метр):

- для шарообразных – это диаметр;
- для куба – длина ребра;
- для цилиндрических – диаметр цилиндра;
- для пластинчатых – толщина пластинки.

В *монодисперсных* системах поперечные размеры всех частиц одинаковые, а в *полидисперсных* – разные.

2. *Дисперсность* (D) – величина обратная поперечному размеру:

$$D = \frac{1}{d}, \quad [D] = \text{м}^{-1}. \quad (7.2)$$

Физический смысл дисперсности – это количество частиц, которые умещаются по поперечному размеру в 1 м длины.

3. *Удельная поверхность* ($s_{\text{уд}}$) – это площадь поверхности частиц дисперсной фазы, приходящаяся на единицу объема ДФ или на единицу массы ДФ:

$$\begin{aligned} s_{\text{уд}} &= \frac{S_{\text{ДФ}}}{V_{\text{ДФ}}} & [s_{\text{уд}}] &= \text{м}^{-1}; \\ s_{\text{уд}} &= \frac{S_{\text{ДФ}}}{m_{\text{ДФ}}} & [s_{\text{уд}}] &= \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}, \end{aligned} \quad (7.3)$$

где $S_{\text{ДФ}}$ – площадь поверхности частиц ДФ, м^2 ; $V_{\text{ДФ}}$ и $m_{\text{ДФ}}$ – соответственно объем и масса частиц ДФ, м^3 и кг.

Для монодисперсных систем

$$s_{\text{уд}} = s_1 N,$$

где s_1 – площадь поверхности одной частицы, м^2 ; N – количество частиц в 1 кг дисперсной фазы.

Если частицы сферические, то $s_1 = 4\pi r^2$, где r – радиус частицы, м. Объем одной частицы $V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3$, а ее масса $m_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$, где ρ – плотность ДФ, кг/м³. Число частиц в 1 кг ДФ находим как

$$N = \frac{1}{m_1} = \frac{3}{4\pi r^3 \rho}.$$

Умножив число частиц в 1 кг на площадь поверхности одной частицы, находим удельную поверхность дисперсной фазы

$$S_{уд} = \frac{3}{r\rho} \quad \text{или} \quad S_{уд} = \frac{6}{d\rho}, \quad (7.4)$$

где d – диаметр частицы, м; ρ – плотность частиц ДФ, кг/м³.

Для частиц, имеющих другие формы, $s_{уд}$ для 1 кг ДФ определяется по следующим формулам:

– цилиндрических

$$S_{уд} = \frac{4}{d\rho}, \quad (7.5)$$

где d – диаметр цилиндра;

– пластинчатых

$$S_{уд} = \frac{1}{d\rho}, \quad (7.6)$$

где d – толщина пластинки.

4. *Кривизна поверхности (H)* определяется производной площади поверхности частицы дисперсной фазы по ее объему

$$H = \frac{1}{2} \cdot \frac{dS}{dV}. \quad (7.7)$$

Для сферической частицы кривизну поверхности определяют по уравнению 6.34.

7.3. Способы выражения концентрации дисперсных систем

Существует 3 способа выражения концентрации ДС.

1. *Частичная* – показывает количество частиц ДФ в единице объема ДС

$$v_{ч} = \frac{N}{V_{дс}} \quad \text{и} \quad [v_{ч}] = \text{м}^{-3}, \quad (7.8)$$

где N – число частиц ДФ; $V_{дс}$ – объем дисперсной системы.

2. *Массовая* – показывает массу дисперсной фазы в единице объема ДС:

$$v_{м} = \frac{m_{дф}}{V_{дс}} \quad \text{и} \quad [v_{м}] = \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, \quad (7.9)$$

где $m_{дф}$ – масса частиц ДФ.

3. *Объемная* – показывает какую часть объема ДС занимает объем ДФ:

$$v_{об} = \frac{V_{дф}}{V_{дс}} \cdot 100\%, \quad (7.10)$$

где $V_{дф}$ – объем частиц дисперсной фазы.

7.4. Методы получения лиофобных дисперсных систем

Лиофильные дисперсные системы образуются *самопроизвольно* при помещении образца вещества ДФ в соответствующий растворитель.

Получение *лиофобных* ДС требует затраты энергии. Существует два основных метода их получения – это *диспергирование* и *конденсация*.

Метод диспергирования. Метод основан на измельчении макроскопических тел или частиц микрогетерогенных систем до размеров коллоидных частиц. Однако он не позволяет получать ДС с размерами частиц менее 0,5 мкм.

При грубом диспергировании крупного тела до частиц размером в несколько миллиметров работа дробления ($W_{др}$) пропорциональна объему (V) измельчаемого материала (*правило Кирпичева – Кика*). В процессе тонкого диспергирования соблюдается *правило Риттингера*: работа тонкого измельчения ($W_{изм}$) пропорциональна площади поверхности (Δs) образующейся ДФ (рисунок 7.1). Общая работа диспергирования ($W_{дисп}$) выражается суммой работ дробления и тонкого измельчения:

$$W_{дисп} = W_{др} + W_{изм} = kV + \sigma^* \Delta s, \quad (7.11)$$

где σ^* – удельная работа тонкого измельчения – работа образования 1 м² поверхности ДФ.

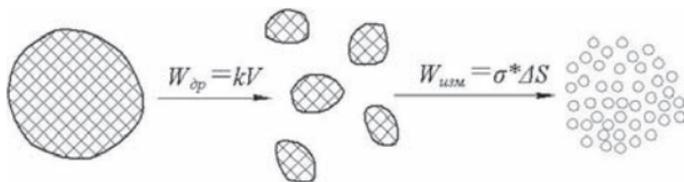


Рисунок 7.1

Определение работы диспергирования

Для жидких тел значение σ^* близко к величине *удельной свободной поверхностной энергии* или *поверхностному натяжению* (σ) измельчаемого тела на границе раздела фаз. Поэтому любые процессы, приводящие к снижению поверхностного натяжения на границе

раздела «дисперсная фаза – дисперсионная среда», способствуют к уменьшению энергетических затрат при получении ДС. Это может быть достигнуто путем введения специальных веществ и изменением температуры системы.

В случае твердых материалов значение σ^* не равно удельной свободной поверхностной энергии (σ) измельчаемого тела и может превысить ее значение на несколько порядков. По-видимому, одна часть работы $W_{\text{изм}}$ идет на увеличение свободной поверхностной энергии ($\sigma\Delta s$), а другая часть – на другие процессы, например, может превращаться в тепловую энергию и рассеиваться в окружающую среду.

Таким образом, в обоих случаях снижение межфазного поверхностного натяжения будет способствовать снижению затраты энергии на получение ДС.

Для **твердых тел** применяют следующие способы диспергирования:

1. *Механическое диспергирование* проводят в различных дробильных устройствах, в шаровых и коллоидных мельницах. Установлено, что по мере приближения размеров частиц к некоторому пределу скорость измельчения постепенно уменьшается. Это связано с тем, что с уменьшением поперечных размеров частиц резко возрастает свободная поверхностная энергия системы и усиливается процесс обратного слипания частиц с образованием агрегатов. Поэтому методом механического диспергирования не удастся получать частицы с поперечным размером менее 1 мкм (10^{-6} м).

2. *Действие ультразвука* с частотой более 20 кГц на диспергируемое твердое тело позволяет получать высокодисперсные однородные и химически чистые смеси твердых частиц в жидкостях со средним размером частиц до доли микрона.

При ультразвуковом диспергировании суспензий дисперсность ее увеличивается на несколько порядков по сравнению с традиционным механическим измельчением.

3. *Электрогидравлическое диспергирование металлов (метод Бредига)*. При этом два электрода из диспергируемого металла погружают в жидкость и подают высокое напряжение. Возникает электрическая дуга и происходит испарение металла с образованием отдельных атомов, которые затем соединяются в агрегаты с размерами частиц дисперсной фазы.

4. *Химическое диспергирование (пептизация)*. Получают осадок нерастворимого вещества, промывают его и прибавляют раствор электролита-пептизатора. Один из ионов пептизатора (катион или

анион) адсорбируется на частицах осадка, в результате чего они приобретают заряды одного и того же знака. Частицы, имеющие одинаковые заряды, отталкиваются друг от друга и переходят во взвешенное состояние, образуя дисперсную систему.

Способы диспергирования **жидкостей**:

1. *Встряхивание*. Прерывистое встряхивание более эффективно, чем непрерывное встряхивание.

2. Применение пропеллерных и турбинных перемешивающих устройств (смесителей).

3. *Действие ультразвука* с частотой более 20 кГц. Для ультразвукового диспергирования необходима *кавитация*, т.к. измельчение вещества происходит под действием ударных волн, возникающих при захлопывании кавитационных полостей. Кавитация (от лат. *cavitas* – пустота) – образование в жидкости полостей (кавитационных пузырьков, или каверн), заполненных паром.

4. *Использование гомогенизаторов*, в которых диспергирование достигается путем продавливания жидкости через тонкие отверстия под высоким давлением.

5. *Электрическое диспергирование*. Электрическое распыливание заключается в том, что струю жидкости подают в область электрического поля, где происходит деформация и распад струи с образованием мельчайших капель.

6. *Самопроизвольное диспергирование* жидкости при температурах, близких к критической температуре растворения (КТР) (раздел 3.4.4).

7. Введение в систему из двух несмешивающихся жидкостей специальных *эмульгаторов* – поверхностно-активных веществ.

Для диспергирования **газов** применяют следующие способы:

1. *Барботирование* – пропускание газовой струи через жидкость с достаточно высокой скоростью.

2. Одновременное течение жидкости и газа под давлением через диспергирующие устройства – пористые фильтры, тонкие трубки, *сопла* и т.д.

Приведенные выше методы диспергирования позволяют получать лиофобные дисперсные системы с размерами частиц до 10^{-7} м. Для получения более высокодисперсных систем используют методы конденсации.

Метод конденсации. Метод конденсации основан на образовании агрегатов из ионов, атомов и молекул в результате *пересыщения* в молекулярно-ионных ДС. Процесс сопровождается возникновением и ростом *зародышей* новой фазы.

Образование зародыша сопряжено с возникновением новой границы раздела фаз, что приводит к появлению в системе свободной поверхностной энергии $\Delta G_s > 0$:

$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma, \quad (7.12)$$

где $4\pi r^2$ – площадь поверхности одной шарообразной частицы; σ – свободная поверхностная энергия единицы площади возникающей фазы.

Поскольку процессы, для которых $\Delta G > 0$ не идут самопроизвольно, то должен присутствовать другой компенсирующий фактор, для которого $\Delta G < 0$. Таким фактором является возникновение новой фазы с более низким значением объемной свободной энергии

$$\Delta G_v = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v, \quad (7.13)$$

где $\frac{4}{3}\pi r^3$ – объем одной шарообразной частицы; ΔF_v – разность свободных энергий единицы объема возникающей фазы и исчезающей фазы ($\Delta F_v < 0$).

Полное изменение свободной энергии при образовании одной частицы новой фазы как функции от ее радиуса выражается следующим соотношением:

$$\Delta G_\Sigma = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v. \quad (7.14)$$

На рисунке 7.2 показан характер изменения каждого вида свободной энергии системы в зависимости от радиуса появляющейся частицы.

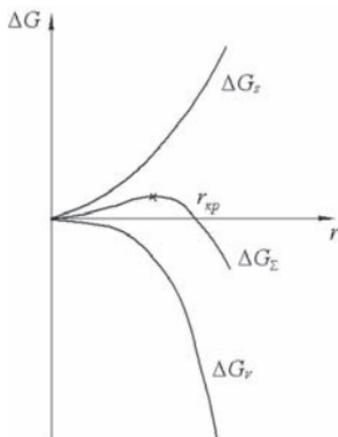


Рисунок 7.2

Возникновение критического радиуса зародыша новой фазы (гомогенное зарождение)

Критический зародыш новой фазы находится в метастабильном состоянии. Если радиус зародыша меньше критического ($r < r_k$), то ему термодинамически выгодно исчезнуть путем испарения или растворения. При $r > r_k$ происходит рост зародыша за счет поступления в него вещества из исходной фазы, так как $\Delta G_\Sigma < 0$.

В методе конденсации работу образования критического зародыша ($W_{кз}$) вычисляют по формуле

$$W_{кз} = \frac{1}{3} \sigma s_k, \quad (7.15)$$

где s_k – площадь поверхности критического зародыша. Следовательно, необходимая работа на образование две трети свободной поверхностной энергии критического зародыша компенсируется переходом вещества в более стабильную новую фазу. На образование одной трети свободной поверхностной энергии требуется работа равная $W_{кз}$. Его можно рассматривать как работу, необходимую для преодоления энергетического барьера при дальнейшем росте зародыша новой фазы.

Метод конденсации позволяет достичь самых высоких степеней дисперсности и дает возможность ее регулировать. Состояния пересыщения системы можно достичь *химическими* и *физико-химическими* способами:

1. *Химический способ* основан на образовании нерастворимых и малорастворимых соединений в результате химических реакций (методы окисления, восстановления, обмена, гидролиза и другие). При этом высококонцентрированный раствор одного реагента смешивается с разбавленным раствором другого реагента. В результате химической реакции между ними образуются зародыши нерастворимого продукта. Высокая концентрация первого реагента приводит к одновременному образованию большого числа зародышей, которые обычно имеют *аморфную структуру*. Низкая концентрация второго реагента обеспечивает малую скорость роста образовавшихся зародышей. Если вещество ДФ имеет кристаллическое строение, то по мере роста зародыша его аморфная структура постепенно претерпевает кристаллизацию, в процессе которой происходит раскалывание и измельчение частиц. Это связано с возникновением внутренних напряжений в частицах ДФ при кристаллизации. В результате образуются *полидисперсные системы* с частицами неодинакового размера.

Получение *монодисперсных систем* проводят в условиях небольшого пересыщения. При этом в пересыщенную систему вводят необходимое число заранее полученных мельчайших кристаллических зародышей новой фазы, что предотвращает образование аморфной структуры (*метод Жигмонди*). При небольшом пересыщении до-

стигается постоянство скорости роста частиц и образуется моодисперсная система.

Такого же результата можно добиться при малой скорости образования нерастворимого продукта, если в системе поддерживать условие очень небольшого пересыщения (*метод Ла-Мера*). Рост частиц ДФ происходит в течение длительного времени и имеется возможность остановить процесс в любое время.

Конденсационным путем образуются и твердые пены, в которых отверждение дисперсионной среды сопровождается с одновременным выделением газообразного продукта. Такими газами являются CO_2 , N_2 и другие, выделяющиеся в результате химической реакции или биохимического процесса.

2. *Физико-химический способ* связан с изменением температуры, давления и состава растворителя, которые тоже приводят к возникновению состояния пересыщения в гомогенной системе. В результате появляются зародыши новой фазы.

К физико-химическому способу метода конденсации относятся:

1) *метод замены растворителя*, при котором к истинному раствору вещества прибавляют другой растворитель, который хорошо смешивается с раствором, но ухудшает растворимость растворенного вещества и она выделяется в виде частиц новой фазы;

2) понижение температуры гомогенной системы, которое приводит к ее пересыщению и компоненты выделяются в виде частиц новой дисперсной фазы (например, образование тумана);

3) двухстадийный метод изменения температуры, при котором вещество или раствор нагревают с образованием пара, затем охлаждают (аэрозольный метод, распылительная сушка и другие);

4) создание в паровой фазе давления, равного давлению насыщенного пара одного из компонентов системы, при котором этот компонент выделяется в виде частиц дисперсной фазы.

В последние годы в результате достижений технологии *наносистем* разработаны новые методы получения высокодисперсных систем.

7.5. Методы очистки дисперсных систем

После получения ДС часто содержат ионы растворенных низкомолекулярных электролитов, которые оказывают влияние на их устойчивость и свойства. Поэтому для стабилизации ДС возникает необходимость удаления из нее ионов электролитов.

1. Диализ – это метод очистки ДС путем взаимодействия ее с чистой дисперсионной средой через полупроницаемую мембрану (ППМ) (рисунок 7.3). В качестве ППМ применяют тонкопористые материалы (керамические фильтры, целлофан, пергамент и другие), которые непроницаемы для частиц ДФ, но через которые свободно могут проходить ионы низкомолекулярного электролита. При диализе часть ионов электролита переходят через ППМ из ДС в сторону с чистой дисперсионной средой. Через некоторое время устанавливается ионное равновесие (см. раздел 7.6.1, *доннановское равновесие*) и образуется внешний раствор электролита. Многократно меняя внешний раствор на чистую дисперсионную среду можно очистить ДС от примеси электролита.

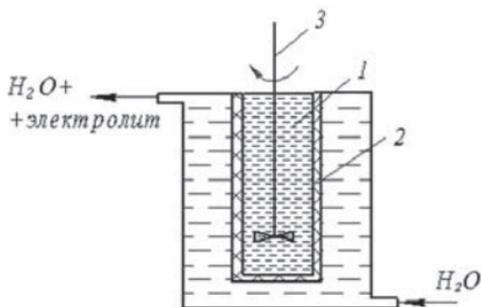


Рисунок 7.3

Схема диализатора:

1 – дисперсная система; 2 – полупроницаемая мембрана; 3 – мешалка

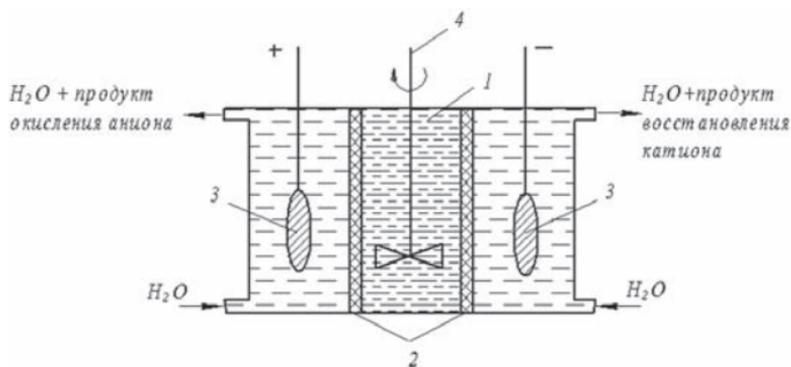


Рисунок 7.4

Схема электродиализатора: 1 – дисперсная система; 2 – полупроницаемая мембрана; 3 – электроды; 4 – мешалка

Очистка методом диализа происходит длительное время. Поэтому для интенсификации процесса очистки используют *электродиализаторы*, в которых движение ионов через ППМ ускоряется путем приложения разности потенциалов (рисунок 7.4). Такой метод называется *электродиализом*.

2. Ультрафильтрация. Ультрафильтрацию проводят через ППМ под давлением или создают разрежение для ускорения фильтрации. При этом ДФ остается на ППМ, а дисперсионная среда с ионами электролита образует фильтрат. Осевшие на фильтре частицы ДФ переносят в другую чистую дисперсионную среду и получают очищенную ДС.

3. Центрифугирование и ультрацентрифугирование. Осаждение частиц ДФ грубодисперсных систем можно провести на обычных центрифугах со скоростью вращения до 10000 об/мин. Для коллоидных систем и растворов ВМС необходимо использовать *ультрацентрифуги* со скоростью вращения 60000 об/мин. В кювету такой центрифуги помещается всего 0,5 мл коллоидного раствора. После осаждения частиц ДФ из кюветы осторожно удаляют дисперсионную среду, содержащую примеси, вносят чистую дисперсионную среду, перемешивают и получают очищенную ДС.

7.6. Свойства дисперсных систем

7.6.1. Молекулярно-кинетические свойства

Свойства ДС, зависящие не от их химического состава, а только от числа частиц, участвующих в тепловом движении, называются *молекулярно-кинетическими свойствами*. Они обусловлены непрерывным хаотическим движением частиц ДФ.

1. Диффузия – это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации в объеме дисперсной системы в результате теплового движения частиц дисперсной фазы и молекул дисперсионной среды.

Процесс диффузии количественно описывается *законом Фика*: масса перенесенного при диффузии вещества (m) пропорциональна градиенту концентрации dv / dx , площади сечения (s), через которую происходит диффузия и времени диффузии (t) (рисунок 7.5):

$$m = -D \frac{dv}{dx} st, \quad (7.16)$$

где D – коэффициент диффузии. Значение его вычисляют по формуле Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (7.17)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; η – вязкость дисперсионной среды; r – радиус частицы дисперсной фазы.

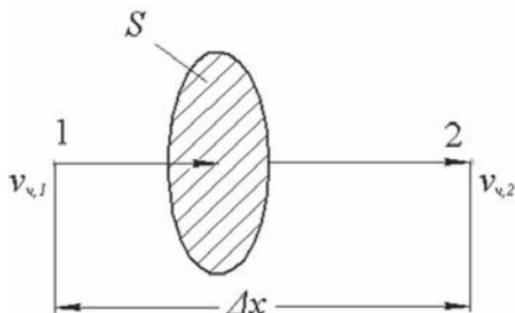


Рисунок 7.5

Диффузия частиц дисперсной фазы из области высокой концентрации (1) в область низкой концентрации (2)

Из формулы 7.17 следует, что чем меньше размер частицы дисперсной фазы, тем интенсивнее происходит процесс диффузии.

2. Броуновское движение – это непрерывное хаотическое движение частиц дисперсной фазы под действием теплового движения молекул дисперсионной среды (рисунок 7.6).

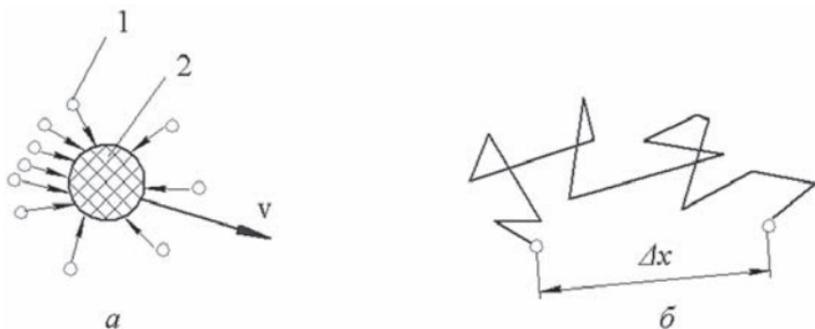


Рисунок 7.6

Направленное движение частицы дисперсной фазы как результат столкновения с молекулами растворителя (а) и средний сдвиг частицы за время t (б):

1 – молекула растворителя; 2 – частица дисперсной фазы

Средний квадратичный сдвиг частицы $(\Delta \bar{x})^2$ в броуновском движении может быть определен через коэффициент диффузии:

$$(\Delta \bar{x})^2 = 2Dt = \frac{kT}{3\pi\eta r} \cdot t. \quad (7.18)$$

3. Седиментация. *Седиментация* – это оседание частиц ДФ под действием силы тяжести. Скорость оседания частицы определяется по *формуле Стокса*:

$$v = \frac{2r^2(\rho_{\text{ДФ}} - \rho)g}{9\eta}, \quad (7.19)$$

где v – скорость оседания частицы; r – радиус частицы; $\rho_{\text{ДФ}}$ и ρ – плотности ДФ и дисперсионной среды; g – ускорение силы тяжести; η – динамическая вязкость дисперсионной среды.

С уменьшением размера частиц до 10^{-5} – 10^{-7} м значительную роль начинает играть броуновское движение и как следствие – диффузия, которая стремится выровнять концентрацию частиц в объеме ДС. Эти две противодействующие силы и приводят к возникновению диффузионно-седиментационного равновесия. В этом состоянии на каждой высоте концентрация частиц постоянная, но распределение их по высоте неравномерное и подчиняется *гипсометрическому закону Лапласа*:

$$v_h = v_0 \cdot e^{-Ah}, \quad (7.20)$$

где $A = \frac{V(\rho_{\text{ДФ}} - \rho)g}{kT}$, v_h и v_0 – частичная концентрация частиц ДФ на высоте h и на дне сосуда; V – объем частицы; $\rho_{\text{ДФ}}$ и ρ – плотности ДФ и дисперсионной среды; g – ускорение силы тяжести; k – постоянная Больцмана; T – температура ДС.

Для осаждения частиц высокодисперсных систем обычно используют центрифуги. При вычислении скорости оседания частицы в *центробежном поле* ускорение свободного падения g заменяют на угловое ускорение $a = \omega^2 x$, где ω – угловая скорость вращения ротора центрифуги; x – расстояние от частицы до центра вращения

$$v = \frac{2r^2(\rho_{\text{ДФ}} - \rho)a}{9\eta}. \quad (7.21)$$

4. Осмотическое давление. *Осмоз* – это одностороннее направленное движение молекул дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану из области низкой концентрации в область высокой концентрации дисперсной системы.

Осмотическое давление дисперсной системы равно тому давлению, которое необходимо приложить к дисперсной системе, чтобы прекратить осмос при ее взаимодействии через полупроницаемую мембрану с чистым растворителем (рисунок 7.7). Величина его определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$p_{\text{осм}} = \frac{\nu_{\text{ч}}}{N_A} RT, \quad (7.22)$$

где $\nu_{\text{ч}}$ – частичная концентрация дисперсной системы; N_A – число Авогадро; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

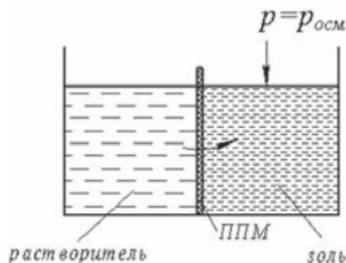


Рисунок 7.7

Прекращение осмоса путем создания давления со стороны дисперсной системы

5. Мембранное равновесие Доннана. Пусть ДС с большим по размеру многовалентным анионом A^{z-} и одновалентным катионом K^+ взаимодействует через ППМ с внешним раствором КСl (рисунок 7.8). Мембрана непроницаема для анионов A^{z-} и пропускает ионы K^+ и Cl^- . Через некоторое время часть ионов переходят через мембрану, и устанавливается равновесное состояние. Для описания распределения ионов по обе стороны ППМ Доннаном (Ф. Дж. Доннан) предложено уравнение:

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{z c_1 + 2 c_2}, \quad (7.23)$$

где c_1 – молярная концентрация частиц ДС; c_2 – начальная молярная концентрация электролита КСl во внешнем растворе; z – заряд многовалентного аниона; x – убыль концентрации КСl во внешнем растворе в результате перехода в ДС.

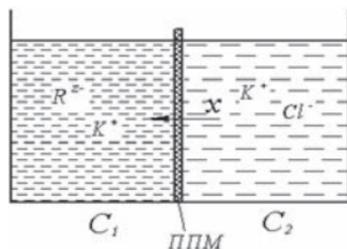


Рисунок 7.8

Установление мембранного равновесия Доннана

В уравнении 7.23 дробь x/c_2 имеет смысл доли концентрации электролита КСl, перешедшего через ППМ в ДС. Рассмотрение двух крайних случаев приводит к важным результатам. Если концентрация электролита значительно превышает концентрацию ДС ($c_2 \gg c_1$), то $x/c_2 = 1/2$, то есть электролит КСl поровну распределяется по обе стороны мембраны. Когда концентрация электролита незначительна ($c_2 \ll c_1$), электролит практически не проникает через ППМ в ДС $x/c_2 \approx 0$.

Выражение 7.23 имеет значение при описании процессов с применением мембранных технологий – одного из ведущих направлений научно-технического прогресса.

7.6.2. Оптические свойства

Дисперсные системы имеют особые оптические свойства, что обусловлено их главными признаками – дисперсностью и гетерогенностью. При взаимодействии излучения с частицей ДФ в зависимости от размера и природы вещества, а также от длины волны излучения может произойти *отражение*, *рассеяние* и *поглощение* (рисунок 7.9).

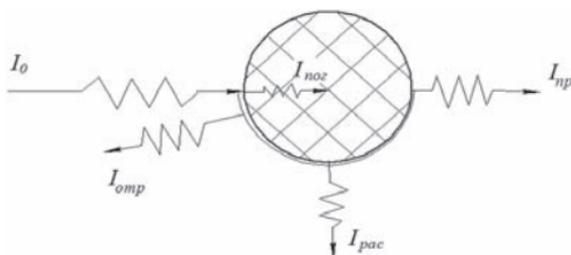


Рисунок 7.9

Возможные направления превращения падающего излучения (I_0) в дисперсных системах

Отражение проявляется в ДС при условии, если радиус частицы больше длины волны падающего излучения ($r > \lambda$). Поскольку видимая часть спектра излучения имеет длину волны 380...760 нм, то отражение наиболее характерно для грубодисперсных систем. Признаком отражения является появление интенсивной мутности в ДС при прямом и боковом освещении.

Если радиус частиц меньше полуволны падающего излучения ($r < 0,5\lambda$), то происходит *рассеяние* света – излучение огибает частицу и отклоняется от своего первоначального направления.

Влияние различных факторов на интенсивность рассеянного света описывается уравнением Рэлея:

$$I_{\text{рас}} = I_0 k \frac{v_{\text{ч}} V_1^2}{\lambda^4}, \quad (7.24)$$

где $I_{\text{рас}}$ – интенсивность рассеянного излучения; I_0 – интенсивность падающего излучения; λ – длина волны излучения; $v_{\text{ч}}$ – частичная концентрация дисперсной системы; V_1 – объем частицы; k – константа, зависящая от показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды. Значение k определяется по формуле

$$k = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (7.25)$$

где n – показатель преломления дисперсной фазы; n_0 – показатель преломления дисперсионной среды.

Уравнение Рэлея применимо только для разбавленных лиофобных ДС со сферическими частицами при соблюдении следующих условий:

- $r = (0,05 \dots 0,1) \lambda$, что соответствует 20...70 нм – размерам коллоидно-дисперсных систем; установлено, что при $r > 0,1\lambda$ с увеличением размера частицы в уравнении Рэлея показатель степени длины волны λ уменьшается от 4 до 2;

- показатели преломления частиц ДФ и дисперсионной среды должны отличаться друг от друга ($n \neq n_0$);

- частицы ДФ должны быть диэлектриками.

В окрашенных дисперсных системах наблюдается *поглощение* частицами дисперсной фазы излучений определенных длин волн. Энергия поглощенного излучения сначала превращается в электрическую, а затем в тепловую энергию частицы, что приводит к увеличению ее кинетической энергии. Непоглощенная часть белого света определяет окраску ДС.

Из рисунка 7.9 видно, что интенсивность прошедшего через ДС излучения $I_{\text{пр}}$ может быть определена как

$$I_{\text{пр}} = I_0 - (I_{\text{отр}} + I_{\text{рас}} + I_{\text{пог}}). \quad (7.26)$$

Связь между интенсивностями падающего и прошедшего излучений устанавливает закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_{\text{пр}} = I_0 \cdot e^{-klC}, \quad (7.27)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения; $I_{\text{пр}}$ – интенсивность прошедшего через ДС излучения; k – коэффициент поглощения; l – толщина слоя дисперсной системы; C – молярная концентрация дисперсной системы.

Величина $D = \lg \frac{I_0}{I_{\text{пр}}}$ называется *оптической плотностью* дисперсной системы или *экстинкцией*.

Закон Бугера – Ламберта – Бера был выведен для гомогенных систем, в которых происходит только поглощение излучения определенной длины волны. По этой причине оптическую плотность всегда записывают с указанием значения длины волны D_λ . Этот закон также применим для высокодисперсных коллоидных систем с небольшой концентрацией и при небольшой толщине поглощающего слоя. Приложение этого закона к сравнительно низкодисперсным золям наталкивается на ряд сложностей. Например, в уравнении 7.27 вместо k появляется параметр $(k + A)$, где A – зависящий от размера частиц параметр.

Рассеяние, поглощение и отражение видимого излучения обуславливают проявление следующих оптических свойств дисперсных систем.

1. Эффект Фарадея – Тиндаля – образование светящегося конуса при пропускании пучка света через дисперсную систему (рисунок 7.10). С помощью эффекта Фарадея – Тиндаля легко и просто отличать коллоидную систему от истинного раствора, если они даже внешне совершенно одинаковы. В коллоидной системе наблюдается светящийся конус, а в истинном растворе он отсутствует. Причина эффекта Фарадея – Тиндаля – рассеяние излучения в результате взаимодействия с частицами ДФ.

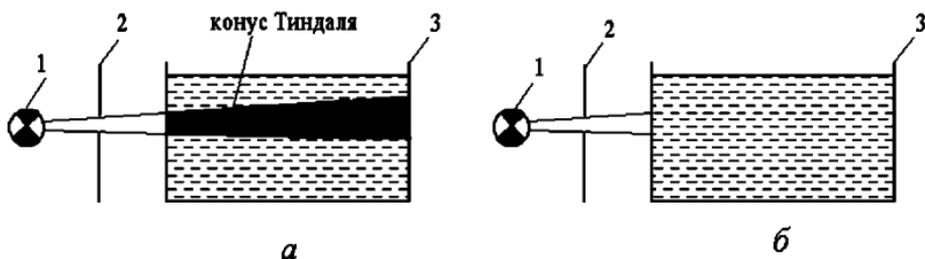


Рисунок 7.10

Прохождение света через коллоидную систему (а)
и через молекулярно-ионную дисперсную систему (б)

На эффекте Фарадея – Тиндаля основан ряд оптических методов определения размеров, формы и концентрации коллоидных частиц и макромолекул.

2. Опалесценция – это различие в окраске дисперсной системы при рассматривании ее в проходящем свете и при боковом освещении. Например, белый золь в проходящем свете кажется красновато-оранжевым, а при боковом освещении – голубоватым. Объяснение этому явлению дает выражение 7.24, согласно которому излучения с большей длиной волны (красная часть спектра) рассеиваются в меньшей степени и проходят через ДС. Для лучей сине-фиолетовой части спектра, наоборот, значительная их часть рассеивается частицами ДФ.

3. Окраска ДС связана как с избирательным поглощением света, зависящим от природы вещества и его дисперсности, так и с рассеянием света, зависящим также от дисперсности вещества. Окраска ДС изменяется от белого до черного. Она бывает очень интенсивной даже при очень небольших концентрациях дисперсной фазы. Если ДС поглощает зеленую часть спектра (~ 530 нм), то окраска ее будет ярко-красная. При поглощении желтой части спектра (~ 445 нм) ДС имеет синий цвет. Белая окраска появляется, если ДС совсем не поглощает излучение. При поглощении всех длин волн окраска ДС становится черной.

Для золь металлов установлено, что окраска дисперсной системы может зависеть и от размера частиц ДФ. Изменение окраски золя от степени дисперсности называется *полихромией*.

На проявлении оптических свойств дисперсных систем основаны такие методы их исследования, как *ультрамикроскопия*, *нефелометрия*, *турбидиметрия* и *электронная микроскопия*.

В *ультрамикроскопах* происходит боковое освещение образца ДС. В результате эффекта рассеяния света частицы ДФ видны как светящиеся точки на темном фоне, которые находятся в непрерывном движении. Выделив определенный объем ДС и подсчитав в ней число частиц, определяют частичную концентрацию ν_c . Если известна массовая доля ДФ ω и ее плотность $\rho_{ДФ}$, то средний радиус частиц вычисляют по формуле

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\omega}{4\pi\nu_c\rho_{ДФ}}} \quad (7.28)$$

Нефелометрия основана на измерении интенсивности рассеянного излучения коллоидными системами. За интенсивностью рассеянного излучения стандартной и исследуемой ДС наблюдают на темном фоне при боковом освещении. Если размеры частиц ДФ у обеих

ДС одинаковы и известна объемная концентрация стандартного золя $v_{об}^{ст}$, то из соотношения

$$\frac{I_{ст}}{I} = \frac{v_{об}^{ст}}{v_{об}} \quad (7.29)$$

можно вычислить объемную концентрацию $v_{об}$ исследуемого золя. При одинаковых объемных концентрациях двух золь ($v_{об}^{ст} = v_{об}$), по соотношению интенсивностей рассеянных излучений можно определить средний размер частиц исследуемого золя

$$r = r_{ст} \sqrt[3]{\frac{I}{I_{ст}}} \quad (7.30)$$

В *турбидиметрии* измеряют интенсивность прошедшего через ДС излучения. Если объемные концентрации золь одинаковы и известны размеры стандартного золя $r_{ст}$, то по формуле

$$r = r_{ст} \sqrt[3]{\frac{D}{D_{ст}}} \quad (7.31)$$

вычисляют средний радиус частиц ДФ исследуемого золя, где D и $D_{ст}$ – оптические плотности исследуемого и стандартного золя, соответственно. При одинаковых размерах частиц, объемную концентрацию исследуемого золя определяют из соотношения

$$\frac{D}{D_{ст}} = \frac{v_{об}}{v_{об}^{ст}} \quad (7.32)$$

Разрешающая способность *электронных микроскопов* увеличена путем применения вместо светового излучения пучка электронов с длиной волны $0,02 \dots 0,05 \text{ \AA}$, что позволило увидеть частицы с размерами $5 \dots 10 \text{ \AA}$.

7.6.3. Устойчивость дисперсных систем

Под устойчивостью ДС подразумевают постоянство во времени:

- дисперсности – распределения частиц по размерам;
- частичной концентрации дисперсной фазы;
- характера взаимодействия между частицами.

В теоретическом аспекте наиболее сложна и в практическом отношении важна проблема устойчивости лиофобных ДС с жидкой дисперсионной средой (лиофобных золь, суспензий, эмульсий) и газообразной дисперсионной средой – аэрозолей. Она может изменяться в широком диапазоне от неустойчивости, когда время разрушения составляет секунды, до практически полной устойчивости, когда время появления заметных изменений измеряется годами.

Проблема устойчивости ДС является одной из основных проблем коллоидной химии. При проведении технологических процессов с участием ДС всегда приходится решать противоположные задачи – стабилизировать систему или, наоборот, разрушать ее. Целенаправленно решать эти задачи возможно только при знании факторов устойчивости.

Несмотря на особенности методов стабилизации и разрушения каждого типа ДС, все они опираются на определенные общие принципы.

Н. Н. Песков (1920 г.) предложил различать два вида устойчивости ДС:

- агрегативную устойчивость;
- седиментационную устойчивость.

Рассмотрим подробнее каждую из этих двух видов устойчивость.

1. Агрегативная устойчивость

Агрегативная устойчивость – это способность ДС сохранять первоначальные значения степени дисперсности D и частичной концентрации v_c . Система агрегативно-устойчива, если не происходит укрупнение частиц ДФ и в ДС не образуется пространственный каркас в результате возникновения контактов между частицами.

Различают *термодинамические* и *кинетические факторы агрегативной устойчивости*.

1. *Термодинамические факторы*, понижающие поверхностное натяжение на границе «частица – дисперсионная среда» и увеличивающие энтропию системы:

- а) электростатический;
- б) адсорбционно-сольватный;
- в) энтропийный.

2. *Кинетические факторы*, снижающие скорость движения частиц ДФ и эффективность их столкновения друг с другом:

- а) структурно-механический;
- б) гидродинамический.

В каждой ДС проявление того или иного фактора агрегативной устойчивости имеет свои определенные причины. Рассмотрим подходы к обобщению этих причин в каждом факторе агрегативной устойчивости.

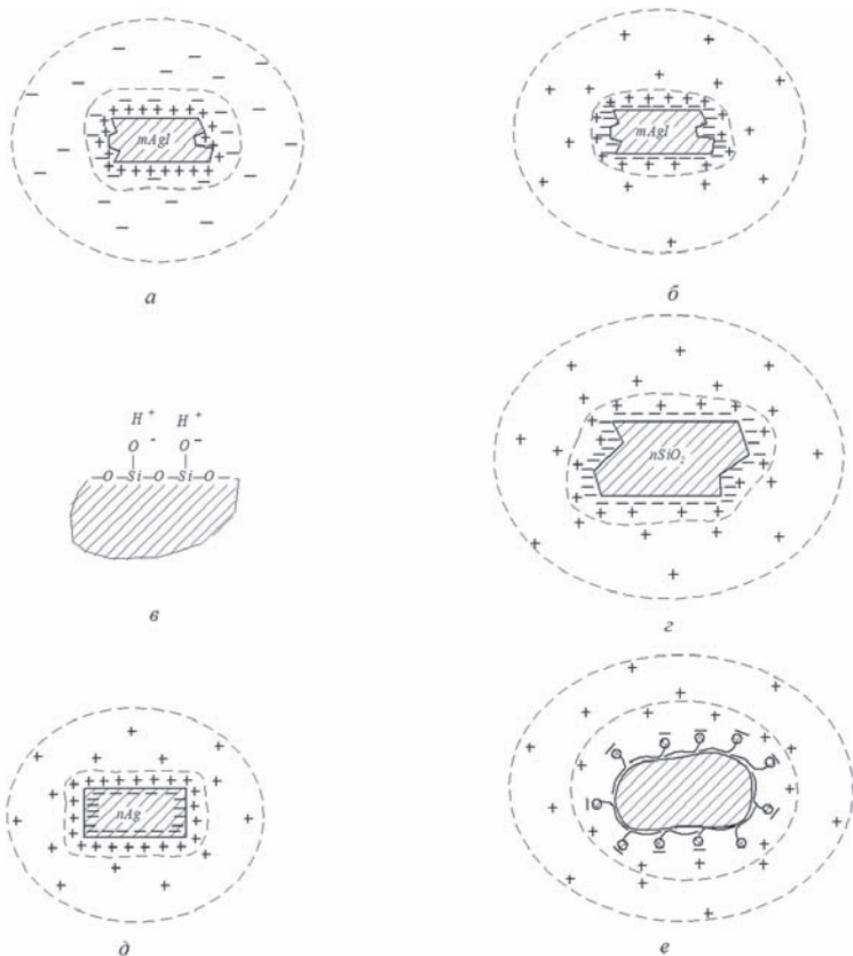


Рисунок 7.11

Механизмы образования ДЭС:

а) мицелла AgI , полученная в присутствии электролита-стабилизатора $AgNO_3$; б) мицелла AgI , полученная в результате преимущественного растворения ионов Ag^+ ; в) процесс диссоциации поверхностных силанольных групп кристалла SiO_2 ; г) мицелла SiO_2 , образованная в результате диссоциации силанольных групп; д) мицелла металлического серебра, образованная в результате поверхностного растворения ионов Ag^+ ; е) частица ДФ неполярного вещества с адсорбированными молекулами ионогенного ПАВ

Электростатический фактор. Электростатический фактор устойчивости появляется при наличии заряда на частицах ДФ, что приводит к:

а) снижению поверхностного натяжения на границе «частица – дисперсионная среда» (уравнение 6.5);

б) возникновению электростатических сил отталкивания между одинаково заряженными частицами.

Заряд на частицах ДФ может появиться в результате:

1) специфической адсорбции из раствора электролита ионов одного знака заряда на поверхности раздела фаз, которая подчиняется *правилу Фаянса – Панета – Пескова* (раздел 6.3.4); например, в присутствии электролита AgNO_3 происходит специфическая адсорбция ионов Ag^+ на частицах AgI (рисунок 7.11а);

2) перехода в раствор одного из видов ионов малорастворимых кристаллических веществ из-за их лучшей сольватируемости; например, преимущественный переход ионов Γ^- от кристалла AgI в воду из-за их более высокой гидратируемости по сравнению с ионами Ag^+ (рисунок 7.11б);

3) диссоциации ионогенных функциональных групп, расположенных на поверхности частицы ДФ; например, Si-O-N групп, расположенных на поверхности кристалла SiO_2 (рисунок 7.11в и г);

4) поверхностного растворения частицы металлической ДФ путем перехода иона металла в дисперсионную среду; например, переход части ионов Ag^+ от поверхности частиц металлического серебра в воду (рисунок 7.11д);

5) адсорбции ионогенных ПАВ или полиэлектролитов на поверхности частиц ДФ (рисунок 7.11е).

В некоторых случаях появление заряда на частицах ДФ можно предсказывать, опираясь на *правило Кена: на межфазной границе положительно заряжается та фаза, которая имеет более высокую диэлектрическую проницаемость*. Например, в водно-углеводородных эмульсиях молекула воды играет роль донора электрона, а молекула углеводорода – акцептора электрона и частицы эмульсии приобретают отрицательный заряд. Но это правило соблюдается не всегда.

Во всех случаях появления заряда на частицах ДФ межфазные слои в целом остаются электронейтральными. Но из-за неравномерного распределения заряженных частиц по толщине слоя в ней образуется *двойной электрический слой* (ДЭС), который состоит из двух слоев зарядов, противоположных по знаку. ДЭС образуется в том случае, если хотя бы одна из контактирующих фаз является жидкой (золи, суспензии, эмульсии и пены).

В лиофобных золях комплекс, состоящий из частицы ДФ и ДЭС, называется *мицеллой*. Схема мицеллы лиофобного золя приведена на рисунке 7.12а. Мицелла в целом электронейтральная частица и состоит из:

а) *электронейтрального ядра (Я)*, представляющего собой микрористалл или агрегат из m молекул низкомолекулярных и нерастворимых в данной дисперсионной среде веществ ($m = 20 \dots 500$ шт.);

б) *адсорбционного слоя (слоя А)*, в который входят с большим суммарным количеством зарядов *потенциалопределяющие ионы (ПОИ)* и с меньшим суммарным количеством зарядов – *противоионы (ПИ)*;

в) *диффузного слоя (слоя Д)*, включающего такое количество противоионов, которое необходимо для полной нейтрализации зарядов потенциалопределяющих ионов.

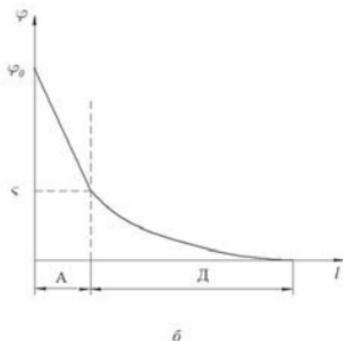
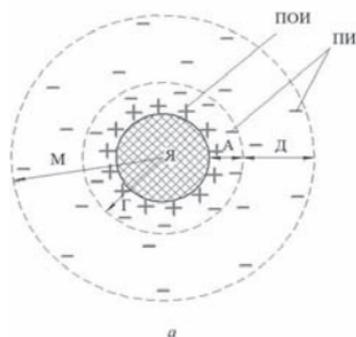


Рисунок 7.12

Схема строения мицеллы лиофобного золя и график изменения потенциала в ДЭС: Я – ядро; А – адсорбционный слой; Г – гранула; Д – диффузный слой; ПОИ – потенциалопределяющие ионы; ПИ – противоионы; М – мицелла

При изучении свойств лиофобных зелей особое внимание уделяют на *гранулу (Г)* – на компактную частицу, состоящую из ядра (Я) и прочно связанных с ним ионов адсорбционного слоя (А). В различных процессах гранула ведет себя как целостная система. Обычно она имеет определенный заряд, который называется *электрокинетическим потенциалом* или *ζ-потенциалом*. Знак заряда гранулы и величина ζ-потенциала являются основными параметрами, от которых зависят многие свойства лиофобных зелей.

График изменения потенциала в ДЭС при удалении от поверхности ядра $\varphi = f(l)$ приведен на рисунке 7.12б. Потенциал φ_0 , создан-

ный потенциалопределяющими ионами, называется *термодинамическим потенциалом*. Значение φ_0 экспериментальными методами не определяется.

Изменяя условия можно добиться состояния ДС, когда $\zeta = 0$. Такое состояние мицеллы называется *изоэлектрическим состоянием*. В изоэлектрическом состоянии мицелла не имеет диффузного слоя и состоит только из нейтральной гранулы.

Если при столкновении двух мицелл (М) ζ -потенциалы их достаточно высокие ($|\zeta| > 25$ мВ), то появляются две причины, предотвращающие образование коагуляционных контактов между гранулами. Во-первых, высокий электрический потенциал гранул приводит к появлению между ними электростатических сил отталкивания $F_{от}$. Во-вторых, нарушение симметрии расположения ионов диффузных слоев вокруг гранул является причиной возникновения дополнительных сил $F_{нс}$, препятствующих сближению гранул (рисунок 7.13). Таким образом, электростатические силы отталкивания $F_{эс}$ между двумя заряженными частицами можно рассматривать как состоящие из двух слагаемых $F_{эс} = F_{от} + F_{нс}$.

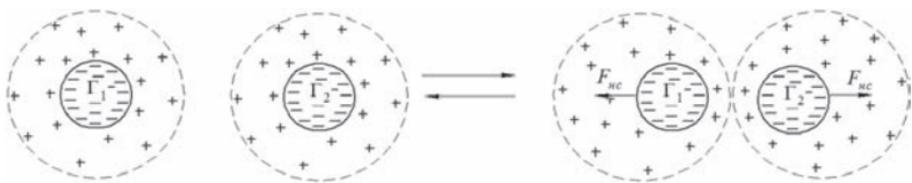


Рисунок 7.13

Появление сил отталкивания $F_{нс}$ из-за нарушения симметрии расположения диффузного слоя в мицелле

Адсорбционно-сольватный фактор. Суть адсорбционно-сольватного фактора устойчивости состоит в уменьшении поверхностного натяжения в результате:

- интенсивного взаимодействия частиц с дисперсионной средой; чем выше значение работы адгезии W_a , тем меньше межфазное натяжение σ_{12} (уравнение 6.27 – уравнение Дюпре);
- адсорбции стабилизаторов – молекул ПАВ или ВМС (уравнение 6.16 – уравнение Гиббса).

Если поверхность частицы ДФ *лиофильна*, то вокруг нее образуется оболочка из адсорбированных молекул растворителя – *сольватная оболочка* (СО) (рисунок 7.14). Она развита тем больше, чем выше

лиофильность частицы. В ней различают области ближней сольватации (БС) и дальней сольватации (ДС).

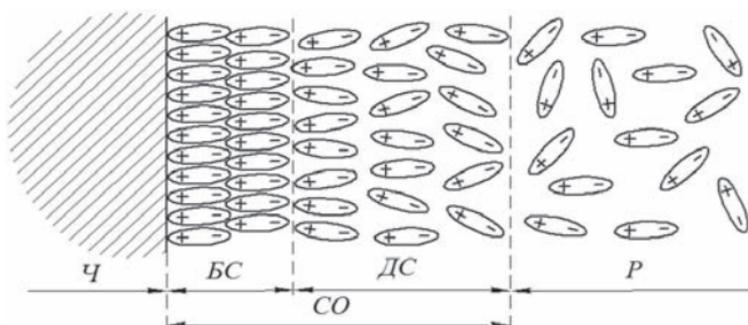


Рисунок 7.14

Структура сольватной оболочки на поверхности лиофильной частицы

В области ближней сольватации (БС) молекулы дисперсионной среды образуют достаточно прочные межмолекулярные или водородные связи, как с поверхностью частицы (Ч), так и между собой. Поэтому внутренняя структура и физико-химические свойства области ближней сольватации значительно отличаются от структуры и физико-химических свойств дисперсионной среды (Р). По представлениям П. А. Ребиндера, такие сольватные оболочки обладают сопротивлением сдвигу относительно частицы ДФ и поэтому не выдавливаются из зазора между частицами при их сближении.

В области дальней сольватации (ДС) с удалением от поверхности частицы структура ее становится все более похожей структуре дисперсионной среды (Р) и на внешней границе сольватной оболочки (СО) поверхностное натяжение становится близким к нулю. Поэтому при контакте двух частиц сольватные оболочки их оказываются взаимно индефферентными.

По Б. В. Дерягину причина отсутствия взаимодействия между двумя сольватированными частицами заключается в возникновении *расклинивающего давления* между ними, которое появляется из-за различия структуры и свойств сольватных оболочек и дисперсионной среды.

Если поверхность частицы ДФ *лиофобна*, то вокруг нее не может образоваться сольватная оболочка. Тогда при столкновении частицы образуют связи друг с другом. При этом свободная поверхностная энергия уменьшается и выделяется энергия, равная работе

когезии W_k (раздел 6.4). Для создания адсорбционно-сольватного фактора агрегативной устойчивости лиофобных систем поверхности частиц *лиофилизуют*. *Лиофилизация* – это усиление взаимодействия поверхности частиц ДФ с окружающей жидкостью путем предварительной адсорбции:

- неионогенных ПАВ;
- лиофильных ВМС – белков, углеводов, пектина, карбоксиметилцеллюлозы для полярной дисперсионной среды (вода, спирты и др.), и каучука и ему подобных веществ – для неполярных дисперсионных сред (углеводородов, масел и др.).

В обоих случаях стабилизатор имеет лиофильные и лиофобные участки молекул. В адсорбционном слое (АС) лиофильные участки молекул стабилизатора обращены в сторону дисперсионной среды (обозначены кружочками), а лиофобные участки – к частице ДФ (рисунок 7.15). Так поверхность частицы ДФ приобретает лиофильные свойства, и на ней образуется сольватная оболочка.

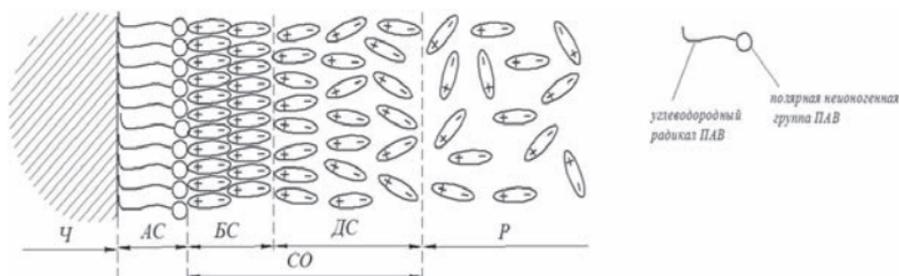


Рисунок 7.15

Схема лиофилизации поверхности и образования сольватной оболочки частицы ДФ

В результате лиофилизации происходит значительное снижение поверхностного натяжения на границе между слоями АС и БС. В сольватном слое поверхностное натяжение продолжает уменьшаться и приближается к нулю на внешней границе сольватной оболочки – между слоями ДС и Р.

Адсорбционно-сольватный фактор агрегативной устойчивости приобретает особую роль в лиофильных ДС с неполярными средами, где возможность диссоциации на ионы отсутствует. Она также важна в лиофобных системах, стабилизированных ПАВ и ВМС, не имеющих ионогенные функциональные группы.

Энтропийный фактор. Энтропийный фактор устойчивости возникает, если сама частица ДФ или адсорбированные на ней молекулы стабилизатора вовлекаются в тепловое движение.

1. Вовлечение частиц ДФ в хаотическое тепловое движение возможно только в микрогетерогенных и коллоидно-дисперсных системах. Как видно из уравнения 7.17, значение коэффициента диффузии D тем выше, чем меньше радиус частицы. Поэтому вклад энтропийного фактора в агрегативную устойчивость будет более значителен в коллоидно-дисперсных системах.

Область пространства в ДС, где происходит столкновение двух частиц, можно рассматривать как область повышенной концентрации. При диффузии же частицы переходят из области высокой концентрации в область низкой концентрации, в результате чего обеспечивается равномерное распределение частиц ДФ по всему объему ДС и достигается максимум энтропии в системе. Поэтому стремление частицы покинуть место столкновения рассматривают как «энтропийное отталкивание» частиц друг от друга.

2. Адсорбированные на поверхности частицы молекулы ВМС и длинные углеводородные радикалы адсорбированных молекул ПАВ имеют еще достаточное количество конформаций, которые, согласно уравнению 1.28, обеспечивают высокий уровень энтропии ДС. При сближении частиц ДФ в результате взаимодействия их адсорбционных слоев происходит уменьшение числа возможных конформаций молекул ПАВ и ВМС и, как следствие, снижение энтропии системы. Поэтому с термодинамической точки зрения, сближение частиц невыгодно для ДС, так как оно приводит к возрастанию свободной энергии системы $\Delta G > 0$ (уравнение 1.25).

Структурно-механический фактор. Структурно-механический фактор устойчивости появляется при образовании на поверхности частиц ДФ пленки. Она должна обладать:

- достаточно высокой структурной вязкостью, упругостью и механической прочностью на сдвиг;
- достаточной подвижностью для «залечивания» возникших в нем дефектов;
- лиофильностью со стороны, обращенной к дисперсионной среде.

Только такие адсорбционные слои не разрушаются и не вытесняются из зоны столкновения частиц, так как для этого требуется значительная энергия и время.

Пленки, обладающие механической прочностью, можно создавать на поверхности частиц различными способами.

1. При добавлении в лиофобную ДС небольших, но достаточных количеств ВМС происходит адсорбция макромолекул на поверхности частиц ДФ. Чтобы пленка обладала приведенными выше свойствами, макромолекулы должны:

– иметь как лиофобные, так и лиофильные участки; лиофобные участки образуют достаточно прочные связи с частицей ДФ, а лиофильные участки будут обращены в сторону дисперсионной среды (рисунок 7.16а);

– образовывать прочные поперечные связи между собой (межмолекулярные, водородные или химические связи) с возникновением структуры студня или путем протекания процесса полимеризации в адсорбционном слое.

2. При стабилизации неионогенными ПАВ на поверхности частиц ДФ могут образоваться структуры, подобные пластинчатым мицеллам (*мицеллы Мак-Бена*, рисунок 8.5г). При высокой концентрации ПАВ они полностью покроют поверхность частицы с образованием пленочного геля (рисунок 7.16б).

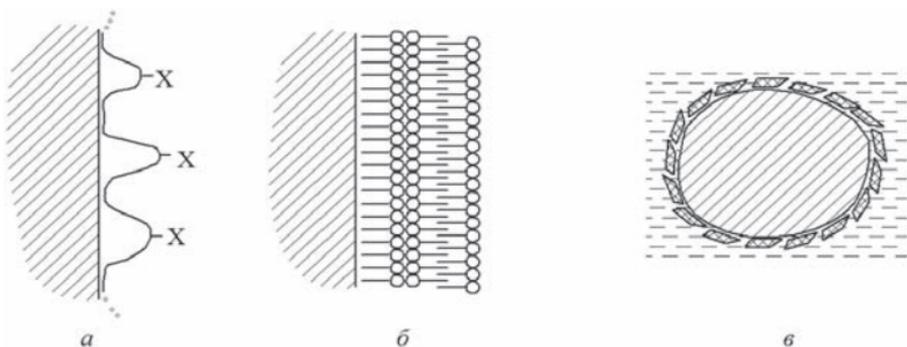


Рисунок 7.16

Схема возникновения структурно-механического фактора агрегативной устойчивости путем адсорбции макромолекулы с лиофильной группой X (а), молекул неионогенного ПАВ (б) и твердых лиофильных частиц порошка (в)

3. На частицах грубодисперсных систем можно создать бронировующую пленку из тонкоизмельченных порошков (рисунок 7.16в). Частицы порошков-стабилизаторов должны удовлетворять определенным требованиям:

- размеры их должны быть намного меньше размеров стабилизируемых частиц ДФ;
- иметь пластинчатое строение;
- при стабилизации эмульсий обладать определенной лиофильностью, но в некоторой степени смачиваться и веществом ДФ.

Во всех трех случаях внешняя поверхность адсорбционного слоя должна быть достаточно лиофильной для снижения поверхностного натяжения до значений, ниже критического $\sigma_{кр}$ (уравнение 7.1). В противном случае структурно-механический барьер не обеспечивает агрегативную устойчивость, так как частицы ДФ начинают образовывать контакты друг с другом без разрушения адсорбционных слоев.

Гидродинамический фактор. Объединение частиц ДФ и выделение их в виде отдельной фазы происходит в результате сближения и вытекания прослоек дисперсионной среды между ними. Поэтому гидродинамически фактор агрегативной устойчивости проявляется в виде:

- замедления скорости сближения частиц;
- уменьшения скорости разрушения прослоек между частицами ДФ.

Кинетическая энергия частиц зависит от скорости движения, которая в свою очередь зависит от коэффициента диффузии D (уравнение 7.17).

Коэффициент диффузии тем меньше, чем выше вязкость дисперсионной среды и больше радиус частицы. Соответственно, при постоянной температуре в более вязкой дисперсионной среде энергия столкновения частиц будет иметь меньшее значение.

При сближении частиц между ними образуется прослойка жидкой дисперсионной среды. Чем выше гидродинамическое сопротивление дисперсионной среды вытеснению из этой прослойки, тем устойчивее ДС. Известно, что способность жидкости оказывать сопротивление необратимому перемещению одной ее части относительно другой при сдвигах и деформациях называется *вязкостью*. Поэтому с повышением вязкости дисперсионной среды прослойка жидкости между частицами будет более устойчива к разрушению.

Таким образом, оба вида проявления гидродинамического фактора агрегативной устойчивости связаны с вязкостью дисперсионной среды. Этот фактор становится особенно эффективным в ДС с высоковязкой дисперсионной средой. Если в дисперсионной среде протекает реакция полимеризации или возникает гелеобразное состояние,

то ДС становится неограниченно устойчивой к агрегации частиц и коалесценции.

В реальных системах агрегативная устойчивость, как правило, обеспечивается одновременно несколькими факторами устойчивости. В качестве обобщающего параметра агрегативной устойчивости принимают предложенное Б. В. Дерягиным *расклинивающее давление* p_p . Его рассматривают как состоящего из нескольких слагаемых, величины которых являются функциями, зависящими от расстояния между частицами ДФ, и могут быть как положительными, так и отрицательными:

$$p_p = p_m + p_z + p_c + p_a + p_{стер.}, \quad (7.33)$$

где p_m – *молекулярная* составляющая, обусловленная межмолекулярными (преимущественно, дисперсионными) силами (силами Ван-дер-Ваальса); p_z – *электростатическая* составляющая, которая проявляется при сближении одноименно заряженных частиц и при перекрывании диффузных слоев ДЭС; p_c – *структурная* составляющая, образующаяся при перекрывании сольватных оболочек, структура и свойства которых значительно отличаются от структуры и свойств дисперсионной среды; p_a – *адсорбционная* составляющая, возникающая при перекрывании адсорбционных слоев соседних частиц, образованных из молекул неэлектролитов; $p_{стер.}$ – *стерическая* составляющая, обусловленная деформацией или перекрыванием толстых адсорбционных слоев частиц ДФ.

К настоящему времени, единственная математически обоснованная теория расклинивающего давления учитывает только два слагаемых – молекулярную p_m и электростатическую p_z (*теория ДЛФО*, которая рассматривается в разделе 7.6.4).

2. Седиментационная устойчивость

Седиментационная устойчивость характеризует способность ДС сохранять равновесное распределение частиц ДФ по объему дисперсионной среды, а также устойчивость ее к разделению фаз. *Седиментация* – это процесс оседания или всплывания частиц ДФ из-за отличия их плотности от плотности дисперсионной среды. Влияющие на нее факторы следуют из уравнения Стокса (уравнение 7.19):

а) *вязкость дисперсионной среды* – с увеличением вязкости возрастает седиментационная устойчивость;

б) *разность плотностей частиц ДФ и дисперсионной среды* – чем больше эта разность, тем неустойчивее система; при $(\rho_{\text{ДФ}} - \rho) > 0$ происходит оседание частиц, а при $(\rho_{\text{ДФ}} - \rho) < 0$ они всплывают в верхние слои ДС ($\rho_{\text{ДФ}}$ и ρ – плотности ДФ и дисперсионной среды, соответственно);

в) *размеры частиц* – чем крупнее частицы ДФ, тем неустойчивее система.

Следовательно, для заданной ДФ и дисперсионной среды кинетическая устойчивость определяется только размерами частиц.

1. Грубодисперсные системы, с размерами частиц более 10^{-5} м, седиментационно неустойчивые системы (суспензии и эмульсии). В них на каждую частицу ДФ одновременно действуют три силы: а) сила тяжести; б) архимедова сила выталкивания; в) сила трения, возникающая между частицей ДФ и дисперсионной средой. Совокупностью этих трех сил и определяется скорость седиментации, которая подчиняется закону Стокса. В законе Стокса не учитывается участие частицы ДФ в броуновском движении.

2. В микрогетерогенных системах (размеры частиц $10^{-7} \dots 10^{-5}$ м) усиливается броуновское движение частиц ДФ и устанавливается в ДС седиментационно-диффузионное равновесие. Такая система седиментационно устойчива и распределение частиц в ней *равновесное, но не равномерное*. Неравномерность частичной концентрации $v_{\text{ч}}$ по высоте ДС описывает гипсометрический закон Лапласа (раздел 7.6.1). Неравномерность распределения частиц ДФ в системе наглядно показывает *гипсометрическая высота* h_e – *высота, на протяжении которой частичная концентрация ДС изменяется в e раз* (примерно, в 2,72 раза):

$$h_e = \frac{kT}{Vg(\rho_{\text{ДФ}} - \rho)}, \quad (7.34)$$

где V – объем одной частицы; g – ускорение свободного падения; $\rho_{\text{ДФ}}$ и ρ – плотности частицы ДФ и дисперсионной среды, соответственно.

3. Коллоидно-дисперсные (ультрамикрогетерогенные) системы с размерами частиц $10^{-9} \dots 10^{-7}$ м седиментационно устойчивы. В них интенсивно идет процесс диффузии, которая обеспечивает равномерное распределение частиц по объему, то есть частичная концентрация во всех частях, в том числе и по высоте ДС, одинакова. Скорость диффузии описывает закон Фика (уравнение 7.16).

7.6.4. Нарушение устойчивости дисперсных систем

Устойчивость ДС может быть нарушена в виде:

- *коагуляции* – слипания частиц и выделения ДФ в виде отдельной фазы;
- возникновения пространственного каркаса в объеме ДС с образованием структуры геля или студня.

Под действием различных факторов частицы ДФ могут потерять агрегативную устойчивость, то есть укрупняться или образовать цепочки из-за:

- а) возникновения контактов между твердыми частицами суспензий, лиофобных зелей и аэрозолей;
- б) *коалесценции* жидких частиц ДФ эмульсий и аэрозолей, а также пузырьков газа в пенах;
- в) *изотермической перегонки* мелких капель в крупные капли в аэрозолях;
- г) *собирающей рекристаллизации* в поликристаллических ДС.

Если частицы ДФ слипаются друг с другом с образованием более крупных частиц, то они в поле силы тяжести начинают выпадать в нижнюю часть ДС или всплывать на ее поверхность. Таким образом, ДС сначала теряет агрегативную устойчивость, затем – седиментационную устойчивость.

Нарушение устойчивости с образованием пространственного каркаса также начинается с потери агрегативной устойчивости. Но в этом случае частицы образуют между собой контакты, создавая разветвленные цепи, из которых в объеме ДС возникает пространственный каркас.

Причины нарушения устойчивости ДС могут быть разными – резкое изменение температуры, введение в нее химических реагентов, механическое воздействие, действие электромагнитных полей и другие. С самого начала изучения ДС было замечено, что добавление электролитов к коллоидным системам вызывает их коагуляцию. Для объяснения этого явления предлагались различные теории, которые, к сожалению, имели односторонний подход (адсорбционная теория Г. Фрейндлиха, электростатическая теория Г. Мюллера). Значительный успех в данном направлении был достигнут после появления работ Б. В. Дерягина и Л. Д. Ландау (1937–1941 гг.), а также голландских ученых Е. Фервея и Дж. Овербека, на основе которых была создана теория агрегативной устойчивости ДС – *теория ДЛФО*.

К настоящему времени общепризнанной теории, объясняющей все явления, связанные с нарушением устойчивости ДС, нет.

Теория устойчивости ДЛФО. Согласно теории ДЛФО агрегативная устойчивость ДС определяется балансом сил:

- электростатического отталкивания с энергией $E_{\text{отт}} > 0$;
- ван-дер-ваальсовых сил притяжения с энергией $E_{\text{пр}} < 0$.

Таким образом, теория ДЛФО рассматривает только две первые составляющие расклинивающего давления – молекулярную и электростатическую (уравнение 7.33). Тогда результирующая энергия взаимодействия частиц определяется как сумма энергий двух видов сил:

$$E_{\Sigma} = E_{\text{отт}} + E_{\text{пр}}. \quad (7.35)$$

Если $|E_{\text{отт}}| > |E_{\text{пр}}|$, то $E_{\Sigma} > 0$ – силы отталкивания преобладают над силами притяжения и ДС является агрегативно устойчивой. При $|E_{\text{отт}}| < |E_{\text{пр}}|$ получается $E_{\Sigma} < 0$, то есть силы притяжения более значительны, частицы начинают образовывать связи друг с другом и ДС является неустойчивой.

Зависимость энергии результирующего взаимодействия E_{Σ} от расстояния между частицами ДФ h выражается формулой

$$E_{\Sigma} = A \cdot e^{-\frac{h}{\delta}} - \frac{A_{\Gamma}}{12 \pi h^2}, \quad (7.36)$$

где A – константа, вычисляемая на основе теории ДЭС; h – расстояние между частицами; δ – толщина диффузного слоя частицы; A_{Γ} – константа Гамакера, равная $10^{-20} \dots 10^{-19}$ Дж.

Из формулы 7.36 следует, что все виды энергий взаимодействия между частицами ($E_{\text{отт}}$, $E_{\text{пр}}$ и E_{Σ}) зависят от расстояния между ними. Расстояние между частицами h может уменьшаться:

- при столкновении их друг с другом в объеме ДС;
- с увеличением концентрации ДС.

Сложный характер зависимости $E_{\Sigma} = f(h)$ вызван тем, что с уменьшением расстояния энергия электростатического отталкивания возрастает более круто – по экспоненциальному закону, а абсолютное значение энергии межмолекулярного притяжения частиц медленнее – по степенной зависимости (рисунок 7.17а). Поэтому на результирующей кривой имеются два энергетических минимума – *ближний минимум* E_1 и *дальний минимум* E_2 , разделенные потенциальным барьером E_k , который препятствует переходу ДС из равновесного состояния дальнего минимума в равновесное состояние ближнего минимума (рисунок 7.17б).

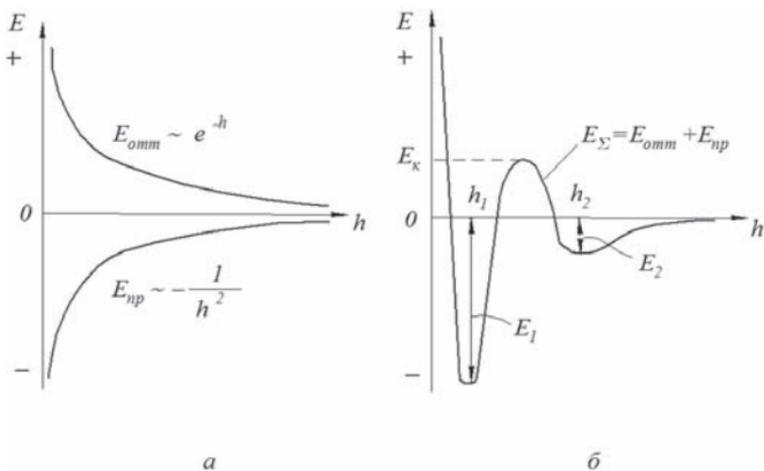


Рисунок 7.17

Зависимость энергий притяжения и отталкивания (а) и результирующей энергии взаимодействия частиц (б) от расстояния между ними

На характер нарушения устойчивости значительное влияние оказывают соотношения параметров E_2 и E_{κ} , а также средняя энергия теплового движения частиц (kT). Сами величины E_2 и E_{κ} зависят от присутствия электролита в ДС и размера частицы ДФ. Дальняя потенциальная «яма» E_2 становится глубже:

- с увеличением концентрации электролита в ДС;
- с увеличением размеров частиц ДФ.

Высота потенциального барьера E_{κ} увеличивается:

- с уменьшением концентрации электролита в ДС;
- с увеличением размеров частиц ДФ.

На рисунке 7.18а приведены потенциальные кривые взаимодействия частиц при трех разных концентрациях электролита в ДС.

Состояние 1 ($C = C_1$). Как видно из рисунка 7.18б, система агрегативно устойчива и скорость коагуляции равна нулю ($v = 0$). Это связано с тем, что на потенциальной кривой отсутствует дальний минимум и имеется достаточно высокий энергетический барьер $E_{\kappa} > (10...15) kT$, препятствующий сближению частиц (кривая 1 на рисунке 7.18 а).

Необходимо отметить, что даже в таких системах возможно образование определенной структуры. Для этого ДС должна иметь достаточно высокую концентрацию, в которой частицы ДФ находятся в довольно «стесненных» условиях и начинается взаимное перекрыва-

ние их поверхностных слоев. В таких системах частицы ориентируются «выгодным» образом друг относительно друга, что приводит к возникновению дальнего минимума на потенциальной кривой в результате ослабления влияния энтропийного фактора стабилизации.

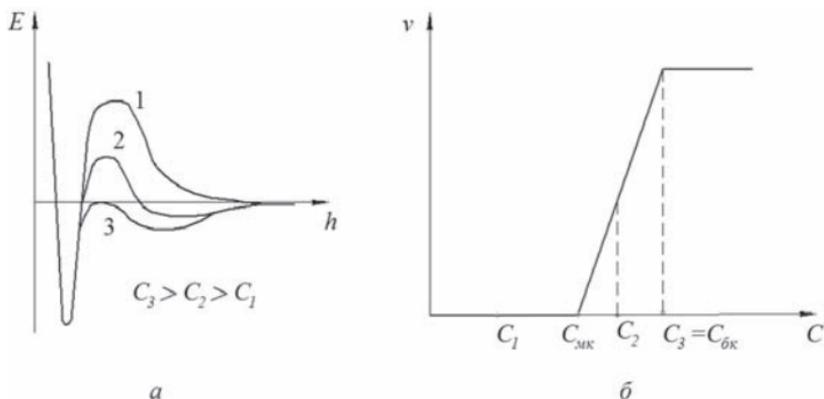


Рисунок 7.18

Потенциальные кривые взаимодействия частиц при различных концентрациях электролита (а) и зависимость скорости коагуляции от концентрации электролита-коагулятора (б)

Такие системы, как правило, переходят в *жидкокристаллическое состояние*, характеризующее наличием дальнего порядка в структуре. Жидкокристаллическое состояние ДС возникает в следующих случаях:

- твердые частицы ДФ в лиофобных ДС обладают ярко выраженной *анизотропией*, то есть когда размеры частиц в разных направлениях неодинаковые;
- в лиофильных ДС частицы представляют собой молекулы жесткоцепных полимеров;
- в концентрированных растворах ПАВ, когда образуются мицеллы пластинчатой формы (рисунок 8.5з).

Состояние 2 ($C = C_2$). При достижении концентрации электролита в ДС *порога медленной коагуляции* $C_{МК}$, она начинает терять агрегативную устойчивость ($v > 0$). На потенциальной кривой 2 (рисунок 7.18а), соответствующей концентрации C_2 , имеются оба минимума, но потенциальный барьер E_k меньше, чем при концентрации C_1 . Поэтому только столкновение некоторых частиц, имеющих достаточную кинетическую энергию, приводит к преодолению энергетиче-

ского барьера E_k и сокращению расстояния между ними от h_2 до h_1 . Таким образом, в процесс нарушения агрегативной устойчивости оказываются вовлеченными не все частицы, и процесс коагуляции происходит с небольшой скоростью.

Энергетический барьер между двумя минимумами E_k обусловлен электростатическим отталкиванием частиц и их диффузных слоев, а также необходимостью совершения работы по выдавливанию структурированной жидкости сольватного слоя из межчастичного пространства в объем дисперсионной среды. Если высота барьера E_k значительная ($10 \dots 15$) kT и потенциальная «яма» E_2 достаточно глубокая ($E_k > kT$), то между частицами возникают сцепления через достаточно толстые (до 100 нм) прослойки жидкости – образуются *коагуляционные контакты*. Прочность таких контактов небольшая. Они разрушаются при приложении механического усилия $10^{-11} \dots 10^{-9}$ Н, например, при перемешивании. Но после прекращения механического воздействия контакты самопроизвольно восстанавливаются. Явление разрушения структуры ДС при механическом воздействии и самопроизвольное ее восстановление называется *тиксотропией*.

Коагуляционные контакты чаще всего возникают в грубодисперсных системах, так как с увеличением размеров частиц, возрастает и потенциальный барьер E_k до значений ($10 \dots 15$) kT и энергия дальнего минимума E_2 становится больше энергии теплового движения частиц kT .

После преодоления энергетического барьера E_k между частицами в состоянии ближнего минимума E_1 может образоваться два вида контактов. Если дисперсионная среда полностью вытесняется из промежутка между частицами, возникают *фазовые контакты* – частицы образуют связи непосредственно друг с другом. Так происходит нарушение устойчивости с образованием *кристаллизационно-конденсационной структуры*. Прочность фазовых контактов определяется величиной работы когезии W_k вещества ДФ. Их можно разрушать только при усилиях более 10^{-6} Н.

В ближнем минимуме возможно образование и коагуляционных контактов при условии частичного вытеснения дисперсионной среды из промежутка между частицами. Тогда взаимодействие частиц осуществляется через прослойку жидкости толщиной в несколько молекулярных слоев. Очевидно, разрушение таких контактов произойдет при усилиях $10^{-9} \dots 10^{-6}$ Н.

При возникновении как фазовых, так и коагуляционных контактов для образования в ДС пространственного каркаса необходимо, чтобы концентрация частиц ДФ была выше некоторого значения – *критической концентрации структурообразования* $C_{\text{ккс}}$. В противном случае образуются только отдельные агрегаты частиц. Каждая ДС имеет свое значение $C_{\text{ккс}}$, которая зависит еще от температуры.

Состояние 3 ($C \geq C_3 = C_{\text{бк}}$). Если концентрация электролита в ДС достигает значения *порога быстрой коагуляции* $C_{\text{бк}}$, то при любом расстоянии между частицами результирующая энергия взаимодействия имеет отрицательное значение, то есть преобладают силы межмолекулярного притяжения (кривая 3 на рисунке 7.18а). В этих условиях каждое столкновение частиц приводит к их слипанию с переходом всей системы в первый энергетический минимум E_1 , в котором могут возникнуть как коагуляционные контакты с образованием коагуляционной структуры, так и фазовые контакты с образованием кристаллизационно-конденсационной структуры.

7.6.5. Электрокинетические свойства

При движении двух соприкасающихся фаз относительно друг к другу происходит отрыв ионов диффузного слоя от гранулы. Это является причиной проявления *электрокинетических эффектов* в ДС. Интенсивность их зависит от величины ζ -потенциала (рисунок 7.12б).

Электрокинетические явления – это эффекты, проявляющиеся движением двух фаз под действием электрического поля, а также возникновением разности потенциалов при вынужденном относительном движении двух фаз, на границе между которыми существует ДЭС. К электрокинетическим явлениям относятся *электрофорез*, *электроосмос*, *возникновение потенциала течения (эффект Квинке)* и *возникновение потенциала седиментации (эффект Дорна)*.

1. Электрофорез – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле. При этом частица вместе с адсорбционным слоем двигается к одному из электродов, а ионы диффузного слоя – к другому электроду (рисунок 7.19а). Зная скорость движения частицы ДФ можно определить величину ζ -потенциала по формуле:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta ul}{\epsilon E} \cdot 300^2, \quad (7.37)$$

где η – динамическая вязкость дисперсионной среды, Пз (пуаз); l – расстояние между электродами, см; ϵ – относительная диэлектриче-

ская проницаемость дисперсионной среды; u – скорость движения гранулы, см/с; E – приложенная к электродам разность потенциалов, В; 300^2 – коэффициент перевода электростатической единицы в вольты.

2. Электроосмос – это явление перемещения дисперсионной среды в пористых телах под действием электрического поля. Причиной электроосмоса является наличие ДЭС на стенках капилляров. Ионы диффузного слоя при наличии электрического поля отрываются от стенок капилляров и перемещаются к одному из электродов (рисунок 7.19б). Вместе с ионами перемещаются и их сольватные оболочки, состоящие из молекул дисперсионной среды. Измерив объем перемещенной жидкости за определенное время можно определить величину ζ -потенциала стенок капилляров по формуле:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta V\kappa}{\varepsilon I t} \cdot 300^2, \quad (7.38)$$

где η – динамическая вязкость дисперсионной среды, Пз (пуаз); V – объем перемещенной жидкости, мл; κ – удельная электропроводность дисперсионной среды, См/см; ε – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; I – сила тока, А; t – время, с.

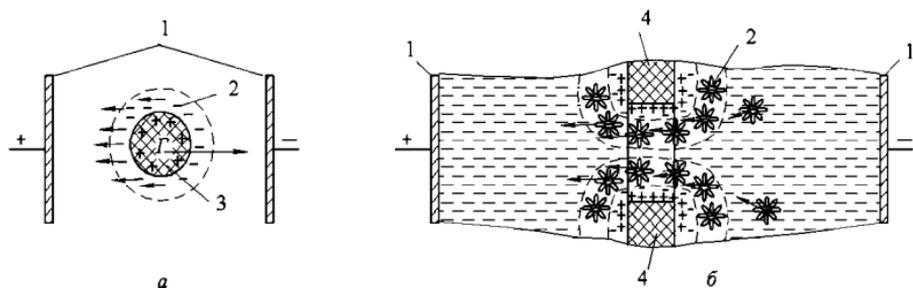


Рисунок 7.19

Схема электрофореза и электроосмоса:

a – направления движения частицы и диффузного слоя при электрофорезе; *б* – перемещение жидкости через полупроницаемую мембрану при электроосмосе: 1 – электроды; 2 – сольватированные анионы диффузного слоя; 3 – частица с адсорбционным слоем – гранула; 4 – мембрана

3. Эффект Квинке (возникновение потенциала течения) – это возникновение разности потенциала по обе стороны пористых тел или на концах капилляра при продавливании через них жидкости (рисунок 7.20а). Проходящая через капилляры жидкость отрывает ионы диффузного слоя от стенок капилляра и уносит их с собой. Это при-

водит к недостатку ионов диффузного слоя на одном конце капилляра и к их избытку на другом конце капилляра. Возникающую разность потенциалов ΔE определяют по формуле:

$$\Delta E = \frac{\varepsilon \zeta \Delta p}{4\pi\eta r} \cdot \frac{1}{300^2}, \quad (7.39)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ζ – электрокинетический потенциал, В; Δp – разность давления жидкости на концах капилляра или на разных сторонах мембраны; η – динамическая вязкость дисперсионной среды.

4. Эффект Дорна (потенциал оседания) – это возникновение разности потенциалов по высоте столба дисперсной системы, содержащей оседающие частицы дисперсной фазы (рисунок 7.20б). При оседании частиц ионы диффузного слоя отрываются от гранулы и несколько отстают от нее. Накапливающиеся частицы осадка создают на дне сосуда заряд одного знака с потенциалопределяющими ионами ДЭС. Возникающую разность потенциалов по высоте оседания определяют по формуле:

$$\Delta E = \frac{\varepsilon r^3 (\rho_{\text{дф}} - \rho) g v_{\text{ч}} h}{12\eta\kappa} \cdot \frac{1}{300^2}, \quad (7.40)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; r – радиус частицы, $\rho_{\text{дф}}$ и ρ – плотности ДФ и дисперсионной среды; g – ускорение свободного падения; $v_{\text{ч}}$ – частичная концентрация ДС; h – высота определения разности потенциалов; η – динамическая вязкость дисперсионной среды; κ – удельная электропроводность дисперсионной среды.

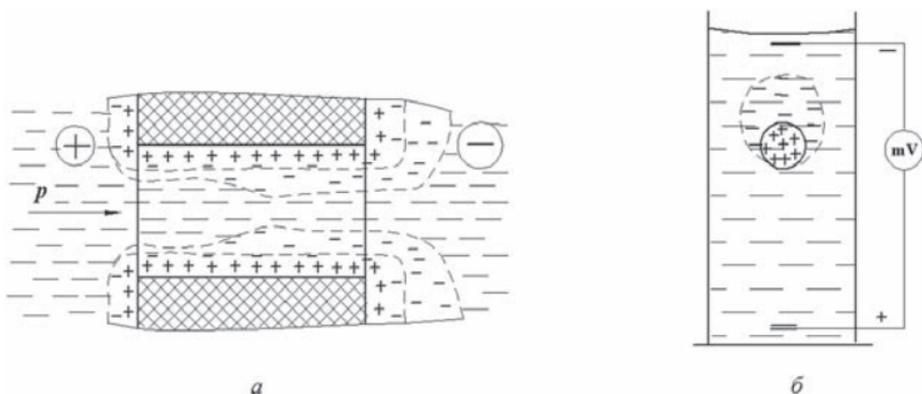


Рисунок 7.20

Схема возникновения потенциала течения (а) и потенциала оседания (б)

8. ВИДЫ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

8.1. Коллоидные системы

Коллоидное состояние – это высокодисперсное состояние, когда частицы дисперсной фазы имеют размеры $10^{-7} \dots 10^{-9} \text{ \AA}$ (0,001...0,1 мкм).

Классификация. По характеру взаимодействия между частицами дисперсной фазы различают:

– *золи*, в которых межчастичные связи слабые или отсутствуют, и они обладают текучестью;

– *гели и студни*, потерявшие текучесть из-за образования связей между частицами.

По характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды различают:

– *лиофильные золи*, в которых частицы дисперсной фазы окружены плотным слоем молекул дисперсионной среды и силы взаимодействия между ними существенные (растворы ВМС и растворы ПАВ);

– *лиофобные золи*, в которых силы взаимодействия частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды слабые (AgCl в воде, NaCl в бензине и т.д.).

8.1.1. Лиофильные коллоиды – растворы высокомолекулярных соединений

Лиофильные золи являются термодинамически устойчивыми системами и образуются самопроизвольно. К ним относятся растворы высокомолекулярных соединений (ВМС). Различают следующие группы ВМС:

1) *полиэлектролиты* – это вещества, макромолекулы которых содержат ионогенные функциональные группы; они бывают 3-х типов:

– содержащие кислотные группы ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и другие);

– содержащие основные группы, например, $-\text{NH}_2$;

– полиамфолиты, которые одновременно содержат как кислотные, так и основные группы, например, белки;

2) содержащие полярные неионогенные функциональные группы ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$ и другие);

3) не содержащие функциональные группы (полиэтилен, полипропилен и другие).

Получение растворов ВМС. Растворы ВМС образуются *самопроизвольно* методом диспергирования, и весь процесс происходит в две стадии.

На первой стадии образец ВМС набухает. *Набухание* – это самопроизвольный процесс поглощения образцом ВМС дисперсионной среды, приводящий к значительному увеличению объема и массы образца. При набухании происходит сольватация макромолекул и выделяется теплота ($\Delta H < 0$). Так как не происходит существенного изменения энтропии ($\Delta S \approx 0$), то движущей силой первой стадии является *энтальпийный фактор* ($\Delta G \approx \Delta H < 0$). Различают ограниченное и неограниченное набухание.

Ограниченное набухание наблюдается при наличии химических связей между отдельными макромолекулами (например, резина). При этом достигается максимальная или равновесная степень набухания. *Степень набухания* (α) – это отношение массы (объема) поглощенной низкомолекулярной жидкости или ее пара к первоначальной массе (объему) полимера при ограниченном набухании:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (8.1)$$

где V_0 и m_0 – объем и масса полимера до набухания; V и m – объем и масса набухшего полимера.

Теплота набухания – это количество теплоты, выделившееся при ограниченном набухании единицы массы образца полимера. Объем набухшего тела меньше суммы объемов образца ВМС и объема поглощенной жидкости (явление *контракции*).

При *неограниченном набухании* во второй стадии происходит растворение набухшего образца ВМС. Выделение теплоты прекращается ($\Delta H \approx 0$), но происходит возрастание энтропии системы ($\Delta S > 0$) в результате хаотического распределения макромолекул в объеме. Поэтому движущей силой второй стадии является *энтропийный фактор* ($\Delta G \approx -T\Delta S < 0$).

Таким образом, при неограниченном набухании в обеих стадиях происходит уменьшение свободной энергии системы, что способствует к самопроизвольному образованию растворов ВМС.

Строение частиц ВМС. Макромолекулы ВМС могут быть линейными или разветвленными. Пространственные формы таких молекул, возникающие при определенных условиях, зависят от:

1) возможности вращения вокруг углерод-углеродной связи полимерной цепи, приводящей к образованию различных *конформаций* – пространственных форм молекулы;

2) образования межмолекулярных связей между атомами или группами атомов различных участков макромолекулы.

Энергия активации вращения вокруг С–С связей составляет примерно 25 кДж/моль. Поэтому при понижении температуры количество реализуемых конформаций становится все меньше и линейная макромолекула представляет собой зигзагообразную вытянутую цепь. Но с повышением температуры энергия теплового движения атомов и групп атомов становится сопоставимой с энергией активации вращения вокруг С–С связей и молекула приобретает определенную гибкость, что приводит к сближению удаленных друг от друга участков макромолекулы и возникновению между ними определенных видов связей. В результате линейные макромолекулы сворачиваются и принимают форму *клубка*. Пространственная форма клубка постоянно меняется из-за теплового движения, но в среднем остается в форме эллипсоида вращения с отношением размеров осей 1:10.

В растворах ВМС частицы дисперсной фазы представляют собой отдельные не связанные друг с другом макромолекулы, окруженные плотной сольватной оболочкой и, в большинстве случаев, несущие определенный заряд. В полярных растворителях сольватная оболочка толще в районе полярных функциональных групп (–ОН, –NH₂, –СООН и другие) и тоньше (или отсутствует) в неполярных участках молекулы (алкильные группы, ароматические радикалы и другие). При сворачивании в клубок лиофильные группы располагаются на его внешней поверхности, а лиофобные участки молекулы оказываются спрятанными во внутренней части клубка. Поэтому вокруг макромолекулы образуется достаточно плотная и толстая сольватная оболочка, изолирующая ее от взаимодействия с соседними макромолекулами (рисунок 8.1).

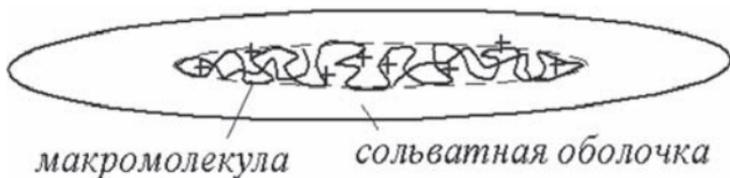


Рисунок 8.1

Строение частицы лиофильного золя – раствора ВМС

Появление заряда на макромолекулах происходит по следующим причинам:

1) в результате диссоциации ионогенных функциональных групп макромолекул *полиэлектролитов* ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и другие);

2) из-за адсорбции на полярных группах ($-\text{OH}$, $-\text{OR}$ и другие) макромолекулы определенных ионов из раствора;

3) из-за адсорбции ионов из раствора на неполярных, но легкополяризуемых участках макромолекулы ($-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ и другие).

Таким образом, частица раствора ВМС представляет собой клубок макромолекулы, окруженный достаточно толстой и плотной сольватной оболочкой и в большинстве случаев обладающий определенным зарядом.

Особенности растворов белков. Белки относятся к полиэлектролитам. В растворах белков различают четыре уровня организации структуры молекул.

Первичная структура – это полипептидная цепь, в которой остатки аминокислот расположены согласно генетической информации в определенной последовательности. Остатки разных аминокислот содержат как ионогенные ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$), так и неионогенные ($-\text{OH}$, $-\text{SH}$ и другие) функциональные группы, которые располагаются в коротких боковых цепочках полипептидной цепи. Важную роль в проявлении особых свойств растворов белков играют взаимное соотношение ионогенных функциональных групп. В первичной структуре белков возможны следующие соотношения таких групп:

$$\text{а) } n_{\text{COOH}} > n_{\text{NH}_2} \quad \text{б) } n_{\text{COOH}} \approx n_{\text{NH}_2} \quad \text{в) } n_{\text{COOH}} < n_{\text{NH}_2},$$

где n – число функциональных групп в молекуле.

Вторичная структура возникает в результате образования спиралевидной конформации макромолекулы белка за счет образования внутримолекулярных водородных связей между CO - и NH -группами полипептидной цепи. В меньшей степени вклад в образование вторичной структуры вносят электростатические взаимодействия противоположно заряженных групп $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$, а также *гидрофобные взаимодействия* неполярных негидратированных групп CH_3- , $-\text{CH}_2-$, C_6H_5- и другие. Неполярные гидрофобные группы сближаются в связи с выталкиванием их из объема воды.

Третичная структура – это глобула или фибрилла, образованная из спиралевидной макромолекулы белка. Коллоиднохимические

свойства у глобулярных белков проявляются в большей степени. В водных растворах белков полярные гидрофильные группы располагаются на поверхности глобул, а гидрофобные участки макромолекулы сближены между собой и спрятаны в ее внутренней части. В организации глобулярной структуры частицы белка важную роль играют *гидрофобные взаимодействия* негидратированных участков макромолекулы, возникающие в результате проявления межмолекулярных сил (сил Ван-дер-Ваальса). В целом, форма глобул определяется балансом сил электростатического отталкивания одноименно заряженных ионогенных функциональных групп и сил межмолекулярного притяжения гидрофобных участков макромолекулы, а также образованием водородных связей.

Четвертичная структура белков образуется путем объединения одинаковых или неодинаковых молекул белка, соединенных слабыми межмолекулярными связями. Эти связи легко диссоциируют под действием кислых и солевых растворов с высвобождением отдельных белковых молекул.

В кислой среде из-за подавления диссоциации группы $-COOH$ находятся в неионизированном состоянии, в то время как аминокислотные группы оказываются заряженными в виде $-NH_3^+$. В целом молекула белка имеет определенный положительный заряд. Положительно заряженные участки макромолекулы отталкиваются друг от друга, что приводит к разрыхлению и разворачиванию глобулы.

В щелочных растворах, наоборот, ионизированы карбоксильные группы и находятся в виде $-COO^-$, а аминокислотные группы нейтральны и находятся в гидратированном состоянии $-NH_2 \cdot H_2O$. Макромолекула в целом несет отрицательный заряд. Отталкиваясь друг от друга, отрицательно заряженные группы и в этом случае разрыхляют структуру и разворачивают макромолекулу.

При переходе от кислых растворов к щелочным растворам существует определенное значение pH, при достижении которого заряд молекулы белка становится нейтральным. Состояние молекулы белка, при котором суммарный заряд его функциональных групп равен нулю, называется *изоэлектрическим состоянием*. *Изоэлектрическая точка* (ИЭТ) – это значение pH раствора, при котором возникает изоэлектрическое состояние. Каждый белок имеет свою определенную ИЭТ, зависящую от соотношения количества групп $-COOH$ и $-NH_2$. Если в молекуле преобладает количество карбоксильных групп, то $ИЭТ < 7$. Если, наоборот, больше количество аминокислотных групп, то $ИЭТ > 7$.

Изменение заряда на определенном участке молекулы белка с изменением pH среды показано на рисунке 8.2 (при $n_{\text{COOH}} > n_{\text{NH}_2}$).

Например, для желатина ИЭТ = 4,7. Следовательно, в растворах с $\text{pH} < 4,7$ молекула его имеет суммарный положительный заряд. При $\text{pH} = 4,7$ сумма зарядов групп $-\text{COO}^-$ и $-\text{NH}_3^+$ равна нулю, а при $\text{pH} > 4,7$ – заряд молекулы отрицательный. В изоэлектрическом состоянии макромолекула белка сворачивается в плотный клубок под действием трех видов взаимодействий:

- в ИЭТ число ионизированных основных и кислотных групп одинаково и силы электростатического притяжения между ними проявляются в максимальной степени;
- возникновение водородных связей с участием неионизированных кислотных или основных групп;
- максимальное проявление сил гидрофобных взаимодействий в отсутствии электростатических сил отталкивания.

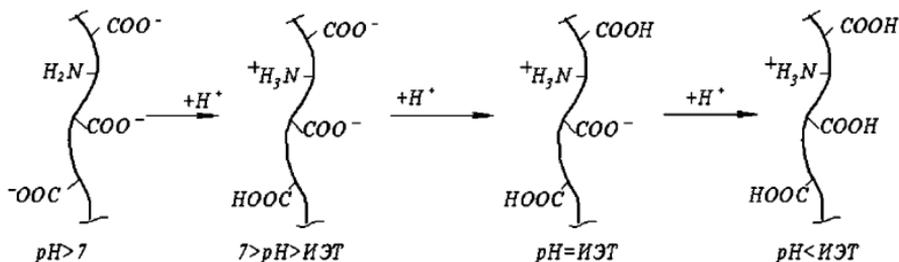


Рисунок 8.2

Изменение соотношения зарядов в отдельно взятом участке молекулы белка при изменении pH (при $n_{\text{COOH}} > n_{\text{NH}_2}$)

Нарушение устойчивости растворов ВМС. Наличие на поверхности молекулярных клубков электрической и сольватной оболочек является причиной агрегативной устойчивости растворов ВМС. Поэтому для нарушения их устойчивости необходимо не только нейтрализовать заряд, но еще нужно разрушить ее сольватную оболочку. Г. Кройт предложил общую схему для выделения ВМС из ДС (схема Кройта) (рисунок 8.3). По этой схеме нарушение устойчивости растворов ВМС можно достигнуть тремя способами:

1) сначала разрушают сольватную оболочку макромолекулы путем добавления десольватирующих веществ (спирт, ацетон и другие); затем, добавляя электролит, снижают величину заряда;

2) сначала добавляют электролит для снижения заряда частиц, затем приливают десольватирующее вещество;

3) добавляют сухой электролит в таком количестве, чтобы растворяясь он мог одновременно оказать десольватирующий эффект и снижать заряд частиц ДФ.

По способности нарушать устойчивость водных растворов ВМС катионы и анионы образуют так называемые *лиотропные ряды ионов Гоффмейстера*:

- ряд анионов $C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > CH_3COO^- > Cl^- > NO_3^- > I^- > CNS^-$;
- ряд катионов $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+}$.

Считают, что в процессе нарушения устойчивости растворов ВМС более значительную роль играют анионы.

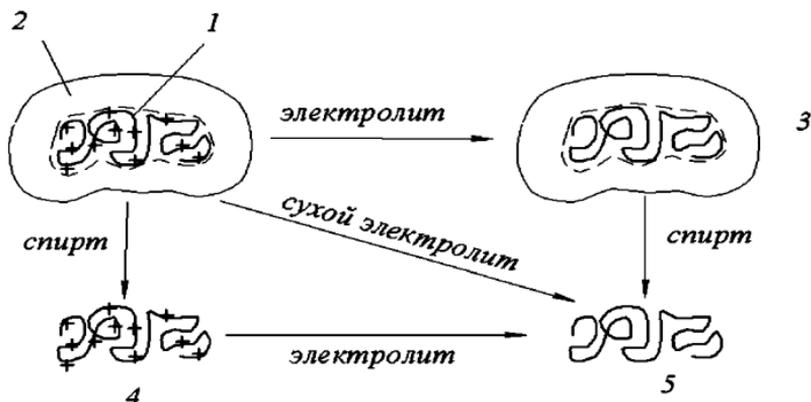


Рисунок 8.3

Нарушение устойчивости лиофильных коллоидов.

Схема Кройта: 1 – заряженная макромолекула; 2 – сольватная оболочка макромолекулы; 3 – незаряженная сольватированная макромолекула; 4 – десольватированная заряженная макромолекула; 5 – незаряженная макромолекула без сольватной оболочки

Коацервация. Коацервация (от лат. *coacervatio* – накопление) – это образование в растворе ВМС капель, обогащенных растворенным веществом, при создании условий взаимно-ограниченной растворимости компонентов раствора. Выделяющиеся при коацервации капли с высоким содержанием ВМС называются коацерватами. При коацервации степень отделения полимера очень высока. Например, коацерваты, выделившиеся из 1 %-ного раствора желатина, могут содержать до 93 % ВМС.

Внутри коацерватов макромолекулы отделены друг от друга тонкими сольватными оболочками. Этот фактор обуславливает обратимый характер процесса коацервации – при изменении вызвавших коацервацию условий обратно можно получить однородный раствор ВМС. Однако коацерватная система может быть разрушена после нескольких циклов образования и растворения коацерватов. Тогда ВМС выделяется отдельным *коацерватным слоем*.

Коацервация широко применяется в технологии микрокапсулирования и при разработке новых видов пищевых продуктов.

Высаливание. *Высаливание – это выделение ВМС из раствора в виде отдельного слоя путем введения в раствор другого, как правило, хорошо растворимого в данном растворителе вещества – высаливателя.* Механизм высаливания ВМС из раствора объясняется снижением растворимости его в концентрированном растворе электролита. Для водных растворов ВМС хорошими высаливателями являются сухие электролиты, добавление которых до образования их насыщенных растворов приводит к выделению растворенного вещества в виде отдельного слоя. Роль высаливателя могут играть и органические неэлектролиты, которые интенсивно разрушают гидратную оболочку макромолекул (спирты, ацетон и другие).

ВМС, выделенное из раствора высаливанием, может быть обратно переведено в раствор после отмывания его от электролита. Следовательно, высаливание – явление обратимое.

В технологических процессах высаливанием пользуются для извлечения целевого ВМС из раствора.

Денатурация белков. *Денатурация – это потеря первичных свойств белков, вызванная изменениями пространственной структуры.* Механизм денатурации заключается в разрыве слабых межмолекулярных и водородных связей внутри глобулярной структуры, что приводит к разрушению третичной и, частично, вторичной структуры молекулы белка. При этом обнажаются гидрофобные участки и функциональные группы, ранее находившиеся внутри клубка макромолекулы. Это приводит к возрастанию вероятности образования связей между белковыми молекулами. Они могут быть химическими и водородными связями, а также обусловлены силами межмолекулярного взаимодействия.

Денатурация может быть вызвана под действием различных физических и химических факторов. К физическим факторам относятся

механическое перемешивание, нагревание свыше 60 °С, чередование замораживания и оттаивания, создание давления свыше 1000 атм, действие ультразвука, ультрафиолетовых лучей и ионизирующего излучения.

Денатурирующими агентами могут быть кислоты и щелочи, изменяющие рН за пределы значений 3...10; электролиты и органические растворители, которые легко разрушают гидратную оболочку макромолекулы белка; окислители, разрывающие дисульфидные мостики и другие.

Структурообразование в растворах ВМС. При возникновении в растворах ВМС пространственной структуры образуются *студни*. *Студнеобразование* – это процесс появления и постепенного упрочнения в растворе ВМС пространственной сетки, состоящей из макромолекул. В этом процессе между макромолекулами образуются водородные и химические связи. Они возникают на любых участках макромолекул, где имеются функциональные группы, способные взаимодействовать с подобными группами соседних молекул. В результате образуется пространственная сетка, заполненная жидкостью. Эта жидкость называется *интермицеллярной жидкостью*. Она может находиться в *связанном состоянии*, если входит в состав сольватных оболочек макромолекул, и в *свободном состоянии*, если включена и удерживается в ячейках пространственной сетки капиллярными силами. Студни, которые содержат менее 1 % сухого вещества, называются *лиогелями* (рыбные и мясные студни, кисель и другие). *Ксерогели* – это студни с высоким содержанием сухого вещества.

На студнеобразование влияет ряд факторов.

1. Концентрация. С повышением концентрации ВМС возрастает частота столкновений и увеличивается количество связей в единице объема.

2. Форма и размер макромолекул. Макромолекула может образовывать тем больше связей, чем более она распрямлена. Поэтому для студнеобразования необходимо создать такое условие, при котором макромолекулы не свертываются в клубок. Увеличение размера молекулы способствует процессу застудневания.

3. Температура. Повышение температуры оказывает отрицательное влияние на застудневание из-за возрастания интенсивности теплового движения отдельных участков макромолекул.

4. Время. С увеличением времени возрастает количество образующихся связей и упрочнение пространственного каркаса. Однако

со временем это может привести к сжатию каркаса с сохранением пространственной формы. Такое явление называется *синерезисом*. *Синерезис* – это процесс самопроизвольного уплотнения студней с сохранением формы пространственного каркаса, сопровождающийся отделением (выдавливанием) дисперсионной среды из ячеек структурной сетки. Если при синерезисе не протекают какие-либо химические реакции между функциональными группами, то процесс является обратимым. В противном случае обратимость теряется и происходит *старение студня*. При старении студень становится неспособным удерживать дисперсионную среду.

5. Электролиты. Электролиты, способствующие набуханию, замедляют процесс застудневания и, наоборот, отрицательно влияющие на набухание электролиты ускоряют процесс образования студней. Влияние анионов электролитов на студнеобразование более существенное, чем влияние их катионов.

6. pH раствора. Влияние pH растворов ВМС на студнеобразование наиболее сильно сказывается в растворах полиэлектролитов. В растворах белков процесс образования студня идет быстрее при значениях pH, близких к ИЭТ. При pH = ИЭТ в макромолекуле возникают одинаковое количество противоположно заряженных ионизированных групп. Поэтому, несмотря на глобулярные формы макромолекул, возникает возможность образования максимального числа связей между ними.

Студни обладают свойствами и твердого тела, и жидкости. Им характерны упругость, прочность структуры, эластичность и способность сохранять определенную форму. Они, подобно коллоидным системам, рассеивают свет. Электропроводность студней близка к проводимости растворов ВМС, из которых они получены.

8.1.2. Лиофильные коллоиды – поверхностно-активные вещества

В разделе 6.3.2 было показано, что ПАВ способны адсорбироваться на границе раздела фаз и снижать свободную поверхностную энергию. Кроме этого они обладают еще одним важным свойством – в растворах с концентрациями выше насыщения молекулы ПАВ собираются в наноагрегаты (*мицеллы*), размеры которых сопоставимы с размерами коллоидных частиц. Такие мицеллы состоят из десятков и сотен молекул или ионов.

Классификация ПАВ. Различают следующие классы ПАВ.

1. *Ионогенные* ПАВ, которые содержат ионогенные функциональные группы. Они бывают трех типов:

– *анионные* ПАВ, диссоциирующие в воде с образованием поверхностно-активного аниона (карбоновые кислоты и их соли, алкилсульфаты, алкиларилсульфонаты);

– *катионные* ПАВ, которые в водном растворе диссоциируют с образованием поверхностно-активного катиона (соли первичных, вторичных и третичных алифатических или ароматических аминов);

– *амфолитные* ПАВ, содержащие две функциональные группы, одна из которых имеет кислотный характер, а другая – основной характер; в зависимости от pH среды они могут вести себя как катионные и как анионные ПАВ.

2. *Неионогенные* ПАВ, которые в полярных растворителях не диссоциируют на ионы (соединения, полученные путем присоединения окиси этилена к спиртам, карбоновым кислотам, аминам).

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ).

При небольших концентрациях ($< 10^{-4} \dots 10^{-2}$ моль/л) ПАВ образуют истинные растворы, а при повышении концентрации в них появляются мицеллы, образованные в виде агрегатов особого строения.

Важнейшей характеристикой коллоидных ПАВ является *критическая концентрация мицеллообразования* (ККМ). ККМ – это минимальная молярная концентрация ПАВ, при которой можно экспериментально обнаружить коллоидно-дисперсную фазу. Значение ККМ зависит от различных факторов: строения и длины углеводородной цепи, характера полярной группы, температуры и наличия примесей (особенно электролитов). Установлено, что с ростом длины углеводородного радикала ККМ уменьшается. Аналогичное действие оказывает и понижение температуры. Добавление электролитов приводит к уменьшению ККМ ионогенного ПАВ, но не оказывает существенного влияния на ККМ неионогенного ПАВ.

ККМ можно определять по свойствам раствора, зависящим от числа и размеров кинетически активных частиц, в частности, по изменениям в зависимости от концентрации осмотического давления, поверхностного натяжения, электропроводности раствора и его оптических характеристик. При переходе от истинного раствора к коллоидному раствору изменяется число и размер частиц в ДС, что приводит к появлению на графике «свойство – концентрация» точки излома. По концентрации, соответствующей точке излома, находят значение ККМ (рисунок 8.4).

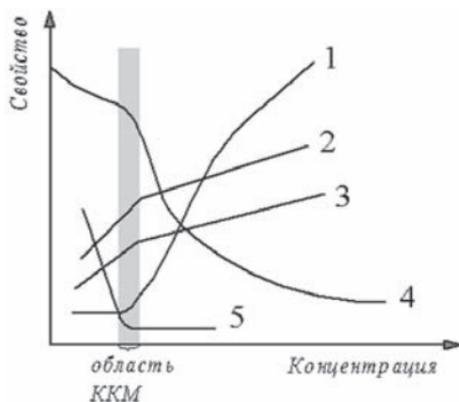


Рисунок 8.4

Изменение свойств ПАВ в зависимости от концентрации:

1 – показатель мутности; 2 – показатель преломления; 3 – осмотическое давление; 4 – эквивалентная электропроводность; 5 – поверхностное натяжение

Строение мицелл ПАВ. В полярных и неполярных растворителях дифильные молекулы ПАВ обладают способностью к самоорганизации. В результате образуются *мицеллы* – агрегаты из молекул ПАВ. Образование мицелл происходит только при достижении ККМ. Растворы ПАВ при концентрациях ниже значения ККМ представляют собой молекулярно-ионную ДС (рисунок 8.5а), а при концентрациях выше ККМ – коллоидную систему. Число молекул ПАВ в составе мицеллы называется *числом ассоциации* (n). Молекулы в мицелле расположены не хаотически, а упакованы определенным образом.

Формы мицелл разнообразны и изменяются с концентрацией. При концентрациях ПАВ равных ККМ...10 ККМ форма мицелл сферическая (*мицеллы Гартли*). Диаметр сферических мицелл примерно равен удвоенной длине молекул ПАВ (15...30 А°). Число ассоциации n в них находится в интервале 20...150 (рисунок 8.5б).

С увеличением концентрации ДС сферические мицеллы начинают взаимодействовать друг с другом. В результате образуются мицеллы различной формы – цилиндрические, дискообразные и пластинчатые (*мицеллы Мак-Бена*, рисунок 8.5в, г).

В полярных растворителях получают *прямые мицеллы*. В них неполярные части молекул располагаются во внутренней части мицеллы и образуют его *ядро*. Наружная часть мицеллы называется *оболочкой* и состоит из полярных частей молекул ПАВ (рисунок 8.6б).

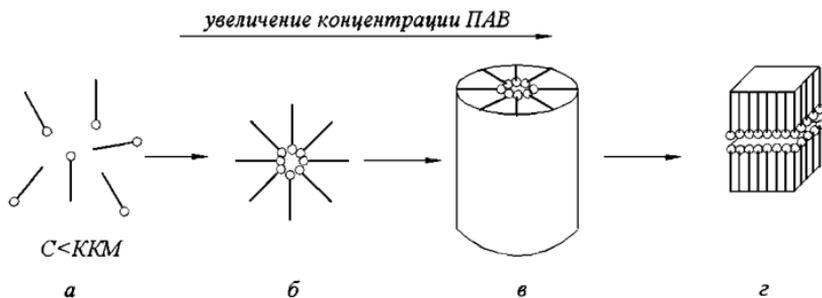


Рисунок 8.5

Изменение формы мицелл при увеличении концентрации ПАВ в неполярной дисперсионной среде: *a* – отдельные молекулы в разбавленном растворе; *б* – сферическая мицелла; *в* – цилиндрическая мицелла; *z* – пластинчатая мицелла

В *обратных мицеллах*, которые возникают в неполярных растворителях, порядок расположения молекул ПАВ бывает наоборот. Ядро обратной мицеллы состоит из совокупности полярных частей молекул, а оболочка – из их неполярных частей (рисунок 8.6а).

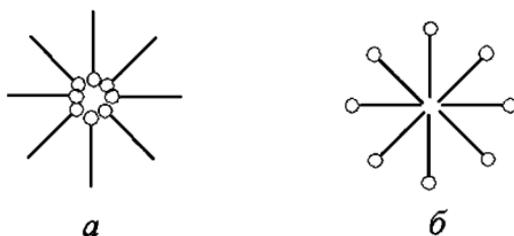


Рисунок 8.6

Схема сферической мицеллы в неполярной (*a*) и в полярной (*б*) дисперсионной среде

Солюбилизация. Одним из важнейших свойств коллоидных ПАВ, из-за чего они находят широкое применение, является *солюбилизация*. *Солюбилизация* – это самопроизвольный процесс перехода нерастворимых или малорастворимых соединений в водную фазу в присутствии коллоидных ПАВ. Механизм солюбилизации заключается в вовлечении молекул нерастворимого вещества в состав гидрофобного ядра мицеллы коллоидного ПАВ и переносе их в объем раствора. Вовлеченное в мицеллу нерастворимое вещество называется *солюбилизатом* (рисунок 8.7).

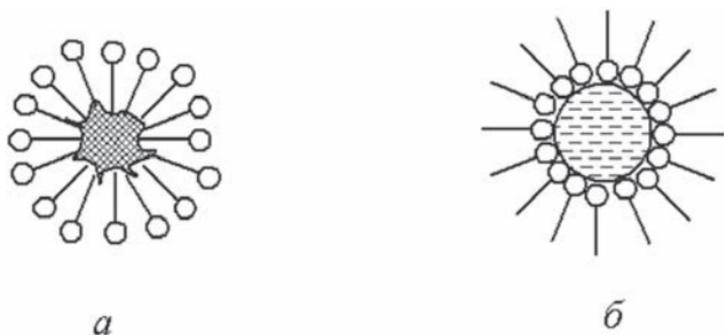


Рисунок 8.7

Солюбилизация неполярной частицы в полярном растворителе (а) и полярной частицы в неполярном растворителе (б)

Ионогенные ПАВ обладают большей солюбилизирующей способностью по сравнению с неионогенными. Очень высока солюбилизирующая способность у биологически активных ионогенных ПАВ – холата и дезоксихолата натрия, которые входят в состав желчи. Они обеспечивают солюбилизацию жиров в желудочном соке. Явлением солюбилизации объясняется высокая моющая активность коллоидных ПАВ.

Для оценки возможности применения ПАВ в той или иной области введено число гидрофильно-липофильного баланса (число ГЛБ), которое вычисляют по следующей формуле:

$$\text{ГЛБ} = 7 + \sum(\text{ГЛБ})_r - \sum(\text{ГЛБ})_l, \quad (8.2)$$

где $\sum(\text{ГЛБ})_r$ – сумма чисел ГЛБ всех гидрофильных групп в молекуле ПАВ, $\sum(\text{ГЛБ})_l$ – сумма чисел всех липофильных (гидрофобных) групп. По Дэвису числа ГЛБ отдельных групп имеют следующие значения:

– гидрофильные группы: $-\text{SO}_3\text{Na}$ 35,7; $-\text{COOK}$ 21,1; NR_4^+ 9,4; $-\text{COONa}$ 19,1; $-\text{COOH}$ 2,1; $-\text{OH}$ 1,9; $=\text{O}$ 1,3;

– гидрофобные группы: $=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$ 0,475.

Число ГЛБ характеризует соотношение между гидрофильными и гидрофобными свойствами. С его увеличением у ПАВ преобладают гидрофильные свойства. В зависимости от значения ГЛБ ПАВ используют в следующих областях: 3...6 – стабилизаторы эмульсий типа В/М (см. раздел 8.3); 7...9 – смачиватели, 8...13 – стабилизаторы эмульсий типа М/В; 13...15 – моющие средства, 15...16 – солюбилизаторы.

8.1.3. Лиофобные коллоиды

Для лиофобных золей характерно нерастворимость или очень малая растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде и наличие стабилизатора, способного обеспечивать устойчивость ДС. В разделе 7.6 показана схема строения мицеллы лиофобного золя, которая позволяет объяснять многие их свойства.

Строение мицеллы лиофобного золя. В лиофобных коллоидах незаряженный комплекс, состоящий из частицы ДФ нерастворимого в данной дисперсионной среде твердого вещества и адсорбированных на ее поверхности ионов, называется *мицеллой* (рисунок 7.12).

Получение методом диспергирования. На рисунке 8.8 приведена схема мицеллы лиофобного золя, полученного методом диспергирования CaCO_3 в водном растворе электролита-стабилизатора CaCl_2 . Ядро представляет собой микрокристалл $m\text{CaCO}_3$, который нерастворим в воде. Согласно правилу Фаянса – Панета – Пескова, на поверхности микрокристалла избирательно адсорбируются n количество катионов Ca^{2+} , которые играют роль потенциалопределяющих ионов. Они создают $+2n$ количества заряда на поверхности ядра. Поэтому для образования нейтральной мицеллы общее количество противоионов Cl^- должно быть $2n$, создающих заряд $-2n$. Часть из них $(2n - x)$ находится в адсорбционном слое, а другая часть x – в диффузном слое. В итоге получается, что гранула несет заряд, равный $+x$, который нейтрализуется полностью суммарным зарядом $-x$ ионов диффузного слоя.

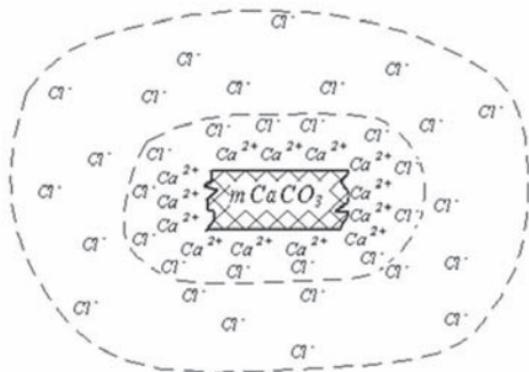
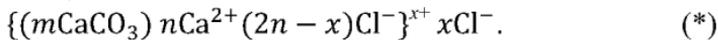
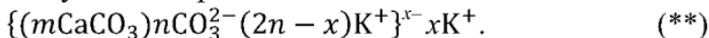


Рисунок 8.8
Строение мицеллы лиофобного золя CaCO_3

Строение мицеллы обычно представляют в виде *формулы мицеллы*. Для приведенной на рисунке 8.8 схемы формула мицеллы имеет следующий вид:

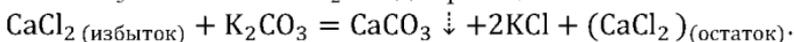


Если для стабилизации частиц $m\text{CaCO}_3$ использовать другой электролит, имеющий одинаковые с ним анионы (например, K_2CO_3), образуются мицеллы с отрицательно заряженными гранулами. В этом случае на микрокристалле $m\text{CaCO}_3$ избирательно адсорбируются n количество анионов CO_3^{2-} , которые являются потенциалопределяющими ионами, а противоионами – катионы $2n\text{K}^+$. Формула такой мицеллы выглядит следующим образом:



Сравнение двух формул (*) и (**) позволяет сделать вывод, что в зависимости от природы электролита-стабилизатора гранулы зольей одного и того же вещества могут быть заряжены как положительно, так и отрицательно.

Получение методом конденсации. При получении золья CaCO_3 методом конденсации формулы мицелл имеют такой же вид. Например, если провести реакцию между истинными растворами с образованием CaCO_3 в избытке CaCl_2 пойдет реакция:



Избыточные ионы электролита CaCl_2 , оставшиеся после реакции в системе, играют роль электролита-стабилизатора для образующихся частиц $m\text{CaCO}_3$.

Строение такой мицеллы описывается формулой (*), которая имеет положительно заряженную гранулу.

Если провести реакцию в избытке K_2CO_3 , то такая мицелла имеет формулу вида (**) и гранула у нее заряжена отрицательно.

Таким образом, и в методе конденсации золи одного и того же вещества могут иметь гранулы с противоположными зарядами. Для этого достаточно брать в избытке либо первый компонент реакции, либо второй.

Стабилизация лиофобных коллоидов. Как и для всех ДС, для лиофобных коллоидов различают 2 вида устойчивости:

1) *агрегативную устойчивость* – способность ДС поддерживать определенную степень дисперсности, обусловленную:

– наличием у гранул зарядов одинакового знака; электростатические силы отталкивания преобладают над силами межмолекуляр-

ного притяжения, если ζ -потенциал частиц имеет достаточно высокое значение ($|\zeta| > 25$ мВ);

– наличием диффузных слоев вокруг гранул, которые создают расклинивающий эффект при сближении мицелл;

2) *седиментационную устойчивость* – способность частиц ДФ находиться во взвешенном состоянии под действием броуновского движения.

Для стабилизации лиофобных коллоидов применяют следующие методы.

1. Очистка ДС от примеси электролитов (см. раздел 7.5), что приводит к возрастанию ζ -потенциала частиц ДФ. Это усиливает электростатический фактор устойчивости.

2. Получение коллоидной системы в более вязкой дисперсионной среде, позволяющее увеличить действие гидродинамического фактора стабильности. Это обеспечивает кинетическую устойчивость ДС.

3. *Коллоидная защита* – это повышение агрегативной устойчивости лиофобной коллоидной системы путем введения достаточного количества ВМС или коллоидных ПАВ. Для защиты гидрофобных зольей от коагулирующего действия электролитов применяют растворимые в воде ВМС – белки, поливиниловый спирт, крахмал, декстрин и другие. Стабилизирующее действие ВМС и коллоидных ПАВ основано на образовании на поверхности частиц ДФ адсорбционных гелеобразных пленок, которые усиливают адсорбционно-сольватный и структурно-механический факторы устойчивости (рисунок 8.9).

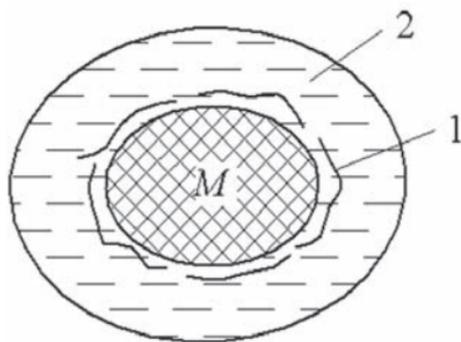


Рисунок 8.9

Коллоидная защита частицы лиофобного золья:

1 – макромолекула; 2 – сольватная оболочка

Защитное число – это минимальное количество граммов сухого ВМС, защищающего одного литра лиофобного золя от коагулирующего действия электролита при добавлении его в количестве, равном *порогу коагуляции*. Значение защитного числа зависит от многих факторов – природы ВМС и компонентов ДС, размеров и концентрации частиц ДФ, температуры и другие.

Для характеристики защитных свойств ВМС Зигмонди предложил использовать *золотое число*. *Золотое число* – это количество миллиграммов ВМС, которое необходимо добавить к 10 см^3 0,0006 %-го красного золя золота, чтобы предотвратить его осаждение при добавлении 1 см^3 10 %-го раствора NaCl. Изменение окраски золя золота происходит из-за укрупнения частиц ДФ в результате нарушения агрегативной устойчивости.

На практике применяются и другие параметры, характеризующие защитные свойства ВМС по отношению к различным золям. *Рубиновое число*, введенное В. Оствальдом, определяется как минимальное число миллиграммов сухого ВМС, которое способно защитить 10 мл золя красителя конго красного (конгорубина) с массовой концентрацией 0,1 г/л от коагулирующего действия 1 мл раствора хлорида натрия с массовой концентрацией 100 г/л.

Из-за простоты синтеза на практике иногда пользуются *железным числом* – минимальным числом миллиграммов сухого ВМС, способного защитить 10 мл золя гидроксида железа от коагулирующего действия 1 мл 0,025 М раствора Na_2SO_4 . К сожалению, о концентрации золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ сведения в литературе отсутствуют, что делает этот параметр несколько расплывчатым.

Нарушение устойчивости лиофобных коллоидов. Коагуляция лиофобных коллоидов может произойти под действием различных внешних факторов (изменение температуры, механическое перемешивание, добавление электролитов и другие), а иногда даже без видимых на то причин. Из всех факторов наиболее хорошо изучены закономерности действия электролитов, приводящие к коагуляции.

Согласно теории ДЛФО (раздел 7.6.4), для потери агрегативной устойчивости лиофобных коллоидов необходимо, чтобы электростатические силы отталкивания между гранулами стали незначительными. Это произойдет в том случае, если абсолютная величина ζ -потенциала частиц ДФ будет уменьшаться. Минимальное значение ζ -потенциала, при котором ДС сохраняет агрегативную устойчивость, называется *критическим потенциалом*. Для многих лиофобных зольей

значение его составляет 25...30 мВ. Когда $|\zeta| < 25$ мВ эти золи коагулируют, а при $|\zeta| > 30$ мВ они сохраняют устойчивость длительное время.

Начальная стадия коагуляции, при которой не наблюдаются какие-либо внешние изменения, называется *скрытой коагуляцией*. В этом случае происходит укрупнение частиц, невидимое невооруженным глазом, но определяемое с помощью приборов (изменения оптической плотности, ζ -потенциала и другие). Затем размер частиц достигает предела видимости, после чего скрытая коагуляция переходит в *явную коагуляцию*. При явной коагуляции в коллоидной системе появляются видимые изменения (изменяется окраска, система мутнеет, образуются хлопья и выпадает осадок).

Коагуляция происходит за определенный промежуток времени, что необходимо учитывать при проведении технологических процессов.

1. Действие электролита. В зависимости от механизма действия ионов добавленного электролита на мицеллу различают два вида коагуляции – *концентрационную* и *нейтрализационную*.

1. *Концентрационная коагуляция* происходит при добавлении в золь электролита с однозарядными ионами (NaCl, KBr и др.). При этом активность молекул воды снижается и возникает возможность перехода ионов из диффузного слоя в адсорбционный слой (рисунок 8.10а). В результате:

- снижается ζ -потенциал;
- уменьшается толщина диффузного слоя.

Следовательно, ослабляются обе причины агрегативной устойчивости и система коагулирует.

Для количественной характеристики способности того или иного электролита вызывать коагуляцию данного золя применяется параметр *порог коагуляции*.

Порог коагуляции (C_K) – это минимальное количество моль-эквивалентов электролита, которое вызывает явную коагуляцию 1 л золя.

Определение порогов коагуляции осложняется *явлением привыкания*. Оно заключается в том, что при добавлении электролита небольшими порциями порог коагуляции имеет большее значение, чем при внесении его сразу. Предполагается, что в случае медленного добавления электролита в золь между ними успевает происходить реакция, в результате которой образуются пептизаторы.

Встречается и обратное явление, когда порог коагуляции при постепенном введении электролита получается ниже, чем при его быстром добавлении (*отрицательное привыкание*).

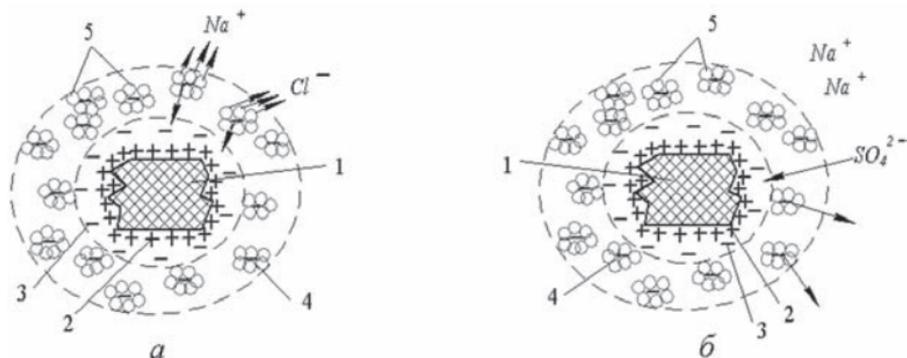


Рисунок 8.10

Изменение состояния мицеллы при концентрационной (а) и нейтрализационной (б) коагуляции лиофобного золя: 1 – ядро; 2 – потенциалопределяющие ионы; 3 – противоионы адсорбционного слоя; 4 – противоионы диффузного слоя; 5 – сольватные оболочки ионов диффузного слоя

2. *Нейтрализационная коагуляция* происходит при добавлении в золь электролита с многозарядными ионами (CaCl_2 , Na_2SO_4 , FeCl_3 и др.). В этом случае один из ионов электролита – многозарядный катион или анион – проникает в адсорбционный слой и нейтрализует заряд гранулы, после чего часть ионов диффузного слоя покидают мицеллу (рисунок 8.10б). В результате:

- снижается ζ -потенциал;
- уменьшается толщина диффузного слоя.

Правило Шульце – Гарди: коагуляцию вызывает тот ион добавленного электролита, который имеет заряд противоположный заряду гранулы; чем выше заряд коагулирующего иона, тем выше его коагулирующее действие и тем ниже порог коагуляции электролита.

Например, $C_{\text{Na}^+} > C_{\text{Ca}^{2+}} > C_{\text{Fe}^{3+}}$ и $C_{\text{Cl}^-} > C_{\text{S}^{2-}} > C_{\text{PO}_4^{3-}}$.

Правило Шульце – Гарди справедливо только при действии неорганических электролитов. Однозарядные ионы органических электролитов могут иметь более высокую коагулирующую способность из-за их специфической адсорбции.

Для многих систем пороги коагуляции (C_k) электролитов по отношению к одному и тому же золю обратно пропорциональны ше-

стой степени величины заряда ($C_K \sim \frac{1}{z^6}$). Отношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехзарядных коагулирующих ионов равно 1:0,016:0,0015.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью*. Отношение коагулирующей способности одно-, двух- и трехзарядных ионов равно 1:62:667. Поэтому в случае нейтрализационной коагуляции пороги коагуляции электролитов с двух- и трехзарядными ионами примерно в 50...700 раз меньше, чем при концентрационной коагуляции.

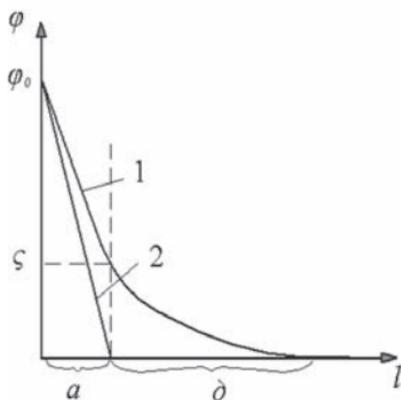


Рисунок 8.11

Изменение потенциала в ДЭС мицеллы устойчивого лиофобного золя (1) и в изоэлектрическом состоянии мицеллы (2): a – толщина адсорбционного слоя; δ – толщина диффузного слоя

Добавление электролита может привести к такому состоянию коллоидной частицы, когда ее ζ -потенциал станет равным нулю. Такое состояние коллоидной системы называется *изоэлектрическим состоянием* (рисунок 8.11). В изоэлектрическом состоянии у мицеллы отсутствует диффузный слой, и она состоит только из ядра и адсорбционного слоя.

Действие многозарядных ионов на лиофобные коллоиды может привести к *перезарядке* частиц ДФ, которая сопровождается изменением знака заряда гранулы на противоположный. Поэтому при изменении концентрации коагулирующего иона в ДС возникают два вида зон коагуляции, то есть наблюдается *чередование зон устойчивости и неустойчивости* (рисунок 8.12).

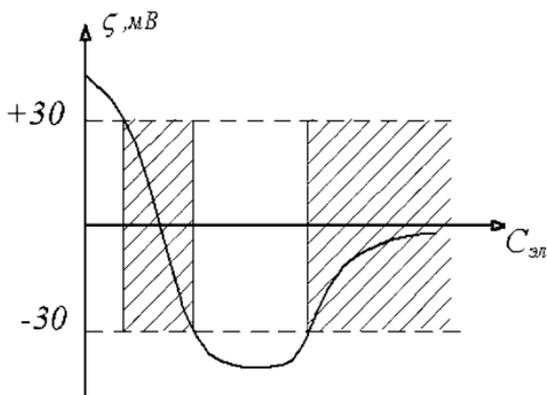


Рисунок 8.12

Чередование зон устойчивости (незаштрихованы) и неустойчивости (заштрихованы) при действии на лиофобный золь многозарядных коагулирующих ионов

2. Действие смеси электролитов. В реальных условиях на коллоидную систему действует смесь электролитов. Возможны три эффекта воздействия электролитов на коллоидные системы – аддитивное действие, синергизм и антагонизм.

Аддитивное действие характеризуется тем, что электролиты действуют как бы независимо друг от друга и коагулирующее действие смеси определяется по правилу простого сложения. Аддитивность действия наблюдается в тех случаях, когда электролиты имеют одинаковые коагулирующие ионы. Например, пусть при коагулирующем ионе SO_4^{2-} пороги коагуляции Na_2SO_4 и K_2SO_4 по отношению к одному и тому же золю равны 0,005 моль/л. Если для коагуляции в 1 л золя добавить 0,002 моль Na_2SO_4 , то второго электролита K_2SO_4 потребуется 0,003 моля.

Синергизм действия заключается в том, что порог коагуляции смеси электролитов получается намного ниже по сравнению с порогами коагуляции отдельно взятых электролитов. Наиболее часто встречающейся причиной синергизма действия заключается в появлении в ДС многовалентного коагулирующего иона в результате реакции между электролитами. Рассмотрим коагуляцию золя при действии двух электролитов – KCN и FeCl_3 . Если гранула золя заряжена положительно, то оба электролита будут иметь одинаковые и достаточно высокие значения порогов коагуляции. Но если их добавить в золь вместе, то из-за протекания реакции



появляются трехзарядные коагулирующие анионы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Это приводит к снижению порога коагуляции примерно в 600...700 раз.

Антагонизм действия электролитов вызывает, наоборот, увеличение порога коагуляции смеси электролитов. Пусть золь имеет отрицательно заряженные гранулы. Если к нему добавить электролит FeCl_3 , то коагуляцию будут вызывать трехзарядные катионы Fe^{3+} и порог коагуляции будет небольшим. При применении для коагуляции того же золь смеси электролитов KCN и FeCl_3 порог коагуляции возрастет примерно в 600...700 раз из-за замены коагулирующего иона Fe^{3+} однозарядным ионом K^+ .

3. Взаимная коагуляция (гетерокоагуляция). Если смешать золь с отрицательно заряженными гранулами с другим золем, имеющим положительно заряженные гранулы, то электростатические силы вызывают слипание противоположно заряженных гранул и образуется более крупная частица. Она может иметь заряд или будет нейтральной. В случае $|\zeta_1| > |\zeta_2|$ вновь образованная частица имеет знак заряда как у первого золя, но величина ее ζ -потенциала меньше, чем ζ_1 . При равенстве ζ -потенциалов смешиваемых золь образуются нейтральные частицы. Меньшее значение ζ -потенциала или незаряженность образовавшейся частицы обуславливают потерю ДС агрегативной устойчивости и приводит к коагуляции.

Гетерокоагуляция может произойти и при одинаковом знаке зарядов частиц смешиваемых золь. Для этого значения ζ -потенциалов должны иметь относительно невысокие значения, а межмолекулярные силы притяжения между частицами должны быть существенными.

В процессах дубления и крашения коллоидные частицы прилипают к поверхности твердых тел, вводимых в ДС. Это явление называется *гетерогенной адгезионной коагуляцией* или, сокращенно, *гетероадагуляцией*. Предполагают, что в данном случае нарушение устойчивости коллоидной системы происходит из-за адсорбции электролита-стабилизатора на поверхности вводимых твердых тел.

4. Флокуляция. *Флокуляция* – это образование агрегатов рыхлой структуры при добавлении в ДС в очень малых количествах (не выше 0,01 %) ВМС – *флокулянтов*. При флокуляции частицы ДФ находятся на значительном расстоянии друг от друга и связаны между собой молекулой ВМС. При небольших концентрациях макромолекула находится в развернутой конформации и ее активные функциональ-

ные группы образуют связи сразу с несколькими частицами ДФ (рисунок 8.13).

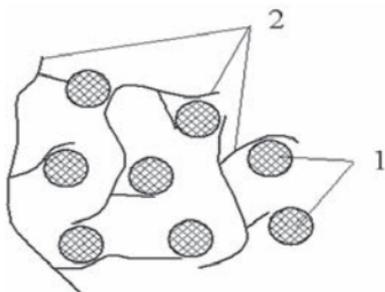


Рисунок 8.13
Схема флокуляции: 1 – частицы дисперсной фазы;
2 – макромолекулы флокуланта

Необходимо иметь в виду, что создание более высокой концентрации ВМС может привести к обратному эффекту – к коллоидной защите, которая является одним из методов стабилизации коллоидов. *Максимальная скорость флокуляции достигается при концентрации ВМС, отвечающей половинному заполнению поверхностного слоя частиц лиофобного золя макромолекулами.*

5. Структурообразование в коллоидных системах. В процессе структурообразования свободнодисперсная система превращается в связнодисперсную систему. Возникновение пространственного каркаса является результатом самопроизвольно протекающих процессов сцепления частиц ДФ. В каркасах контакты могут иметь *коагуляционный* и *конденсационно-кристаллизационный* характер.

Коагуляционные структуры. Согласно теории ДЛФО (раздел 7.6.5), *коагуляционные структуры* в ДС возникают, если с увеличением концентрации золя расстояние между частицами достигает расстояния дальнего потенциального минимума (рисунок 7.17б). Коагуляционные контакты могут образоваться даже в зольях с невысокой концентрацией, если частицы ДС анизометричны и соответствующим образом повернуты относительно друг друга. Концентрация частиц, при которой образуется структурный каркас, называется *порогом перколяции*.

При образовании коагуляционных контактов золь переходит в состояние *геля*. *Гель* – это структурированная коллоидная система, состоящая из заполненного жидкостью структурного каркаса, образо-

ванного из твердых частиц ДФ. Дисперсионная среда в гелях может находиться в двух состояниях – *связанном* и *свободном*. Связанная дисперсионная среда находится в сольватных оболочках ионов ДЭС. Свободная дисперсионная среда механически включена в структуру каркаса.

Чем тоньше жидкостная прослойка в местах контакта геля, тем прочнее его структура. Поэтому в гелях различают жидкообразные и твердообразные структуры. Состояние структур характеризуются такими *структурно-механическими свойствами*, как вязкость, упругость, пластичность и прочность, которые исследует специальная наука *реология*. Она изучает деформацию и течение тел под действием внешних напряжений.

Гелям свойственны явления *тиксотропии* и *синерезеса*. *Тиксотропия* – это способность коагуляционных структур самопроизвольно восстанавливаться после их механического разрушения. При тиксотропии происходит переход геля в золь и, обратно, золя в гель. *Синерезис* – это явление самопроизвольного уменьшения размера геля из-за выделения жидкости, входившей в структуру геля. Синерезис сопровождается увеличением и упрочнением контактов между частицами в структурном каркасе. В результате происходит сжатие каркаса геля с сохранением формы и выдавливание жидкости. Выделившаяся жидкость обычно содержит некоторое количество частиц ДФ.

Конденсационно-кристаллизационные структуры. Когда расстояние между частицами золя достигает расстояния, соответствующего ближнему потенциальному минимуму, возникает либо *конденсационная*, либо *кристаллизационная структура*. Если частицы ДФ аморфны, то образующиеся структуры называются *конденсационными*. *Кристаллизационные структуры* получаются путем сращивания кристалликов частиц ДФ. Такие структуры являются жесткими и хрупкими. В них не происходит синерезис. При механическом разрушении структуры химические связи и связи между кристаллами самопроизвольно не восстанавливаются, то есть они не тиксотропны. Конденсационно-кристаллизационные структуры не способны к набуханию. При высушивании они сохраняют линейные размеры своего каркаса. Такие обезвоженные гели называются *ксерогелями*. Ксерогели при контакте с жидкой дисперсионной средой способны снова впитывать ее. Но при этом не происходит набухания. Ввиду высокой пористости и сильно развитой поверхности сухие хрупкие гели являются хорошими адсорбентами (алюмогель, силикагель).

8.2. Суспензии

Суспензия – это дисперсная система, в которой ДФ представлена частицами твердого вещества размерами более 0,1 мкм, а дисперсионная среда является жидким (система Т/Ж). Они получаются, в основном, методом диспергирования твердых тел. Если получение суспензии проводится методом конденсации, то необходимо создавать условия для образования частиц ДФ размерами 0,1...100 мкм.

Классификация.

1. По природе дисперсионной среды:

– органосуспензии, в которых дисперсионной средой является органическая жидкость;

– водные суспензии (дисперсионная среда – вода).

2. По концентрации ДС:

– разбавленные суспензии – взвеси;

– концентрированные суспензии – пасты.

3. По размеру частиц ДФ:

– муль (0,1 ... 10 мкм);

– тонкие суспензии (10...100 мкм);

– грубые суспензии (> 100 мкм).

Строение частицы ДФ. В суспензиях, как и в лиофобных золях, частицы твердой ДФ представляют собой кристаллы или аморфные агрегаты молекул практически нерастворимых в данной дисперсионной среде твердых веществ, более или менее равномерно распределенных в объеме дисперсионной среды. Только размеры частиц суспензий намного превышают размеры коллоидных частиц.

Формы твердых частиц, которые отличаются мерностью, могут оказывать существенное влияние на протекание различных процессов в суспензиях (раздел 7.1).

На поверхности частиц ДФ имеется ДЭС, подобный слою в мицеллах лиофобных коллоидов. Образование его может произойти по одному из пяти приведенных выше механизмов (раздел 7.6.3). Возникновение ДЭС приводит к созданию вокруг частицы сольватной оболочки, удерживаемой ионами диффузного слоя (рисунок 7.10). На поверхности частицы ДФ толщина сольватной оболочки неодинакова. Она толще на плоских гранях и тоньше на ребрах и вершинах. Причина такого различия может быть объяснена снижением свободной поверхностной энергии с увеличением кривизны поверхности, которое описывается уравнением Русанова (уравнение 6.4).

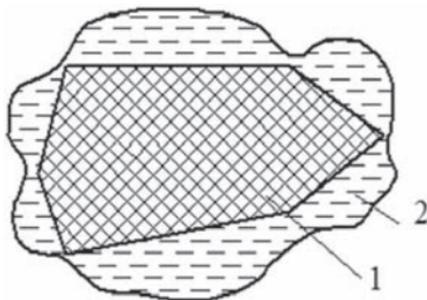


Рисунок 8.14

Строение сольватной оболочки анизотропной частицы суспензии:
 1 – частица ДФ с ионами адсорбционного слоя; 2 – сольватная оболочка с ионами диффузного слоя

Свойства разбавленных суспензий.

1. Молекулярно-кинетические свойства суспензий в значительной степени зависят от степени дисперсности частиц ДФ. При размерах частиц $0,1 \dots 10$ мкм устанавливается диффузионно-седиментационное равновесие, которое описывается гипсометрическим законом Лапласа (уравнение 7.18). Если частицы суспензий более крупные, то в них броуновское движение и диффузия практически отсутствуют, но более ярко проявляется процесс седиментации. При седиментационном анализе суспензий используют формулу Стокса (7.19). Осмотическое давление суспензий незначительно.

2. Оптические свойства суспензий обусловлены поглощением и отражением светового излучения частицами ДФ. Явление светорассеяния наблюдается только в высокодисперсных суспензиях – в мутях. Однако оно значительно отклоняется от закона Рэлея (формула 7.24).

3. В суспензиях проявляются все 4 вида электрокинетических явлений, что свидетельствует об образовании на поверхности частиц ДЭС. Величина ζ -потенциала частиц ДФ довольно высокая. Например, для суспензии кварца в дистиллированной воде найдено значение $\zeta = -44$ мВ и для суспензии глины $\zeta = -49$ мВ.

Стабилизация суспензий. Для обеспечения стабильности суспензий можно применять следующие методы.

1. Создавать условия для появления в ДЭС в качестве противоионов одновалентных ионов, что повышает значение ζ -потенциала частиц ДФ и тем самым усиливает электростатический фактор стабильности. Этому способствует и отсутствие примеси электролитов в ДС.

2. Добавление ПАВ в ДС сопровождается адсорбцией их молекул на поверхности частиц ДФ, что снижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз и усиливает адсорбционно-сольватный фактор стабильности. Поскольку на углах, ребрах и других неровностях частиц происходит разрыв адсорбционно-сольватной оболочки, то с уменьшением анизотрии ДФ возрастает стабильность суспензий.

3. При одинаковой массовой концентрации и условиях получения, более высокодисперсная суспензия обладает большей устойчивостью. Она в единице объема содержит большее число частиц и увеличивается вклад энтропийного фактора стабильности.

4. Путем добавления в суспензию достаточного количества ВМС можно создать на поверхности частиц лиофильную пленку, которая обладает определенной механической прочностью и создает вокруг частицы сольватную оболочку. Это приводит к усилению структурно-механического фактора стабильности.

5. Гидродинамический фактор стабильности суспензий можно повысить путем применения более вязкой дисперсионной среды или добавляя в дисперсионную среду специальных веществ, которые увеличивают вязкость данной дисперсионной среды – *загустителей*.

Нарушение устойчивости суспензий. При потере устойчивости суспензий между частицами ДФ образуются коагуляционные контакты, что приводит к отделению их в виде осадка или к образованию из них структурно-пространственного каркаса. Для этого в системе необходимо создать такие условия, которые способствовали бы ослаблению факторов агрегативной и кинетической устойчивости суспензий.

Из лиофильных и агрегативно устойчивых суспензий получают плотные и плохо фильтрующиеся осадки, так как при медленной седиментации частицы ДФ успевают занимать в ее структуре энергетически выгодные положения. Лиофобные и агрегативно неустойчивые суспензии образуют рыхлые, хлопьевидные и легко фильтрующиеся осадки. Коагуляционные осадки из суспензий легко подвергаются пептизации, но в некоторых случаях процесс осаждения может иметь необратимый характер.

Существуют следующие методы разрушения суспензий.

1. *Механические методы* применяются для разрушения агрегативно неустойчивых суспензий. Для этого используют отстойники, фильтры и centrifуги.

2. *Термические методы* основаны на изменении температуры. Имеется два метода термического воздействия на суспензию:

- замораживание и последующее оттаивание;
- высушивание до состояния пасты или порошка.

3. *Химические методы* воздействия могут быть различными и направленными на ослабление факторов агрегативной устойчивости суспензий.

При коагуляции электролитами или гетерокоагуляции снижается значение ζ -потенциала. Если суспензия стабилизирована амфолитным полиэлектролитом, то создание реакции среды $\text{pH} = \text{ИЭТ}$ приводит к нейтрализации заряда. Эти действия ослабляют электростатический фактор устойчивости.

Если суспензия стабилизирована ПАВ, то можно действовать двумя способами:

- изменить природу ПАВ путем добавления химического реагента; например, добавить в суспензию, стабилизированную анионным ПАВ, электролит с многовалентным катионом:



- создать на поверхности частиц ДФ второй слой из противоположно ориентированных молекул ПАВ, что приводит к лиофобизации их поверхности. Такие действия ослабляют адсорбционно-солеватный фактор стабильности.

Структурно-механический фактор стабильности можно ослабить путем введения в суспензию растворителя, который смешивается с дисперсионной средой и способен растворять лиофильную пленку из молекул ВМС, находящуюся на поверхности частиц.

Одним из действенных методов разрушения суспензий является введение *флокулянтов* (раздел 8.1.3), приводящих к образованию в ДС рыхлых хлопьевидных агрегатов – *флокул*. Для этого в суспензию добавляют небольшое количество (менее 0,01 %) ВМС. Причем наиболее эффективно введение флокулянта в два приема – весь флокулянт добавляется сначала к половине объема суспензии, затем этот раствор сливается со второй половиной. Поскольку частицы суспензии на поверхности могут иметь различное распределение зарядов, лиофильных и лиофобных участков, то выбор соответствующего флокулянта для конкретной суспензии является достаточно трудной проблемой. Наиболее часто применяемыми флокулянтами являются поливиниловый спирт и полиакриламид. В последнее время используют импортные флокулянты различной природы.

4. *Электрические методы.* Их применяют в тех случаях, если частицы суспензии имеют значительный ζ -потенциал. В суспензию вводятся два электрода, и создается разность потенциалов, что приводит к направленному движению частиц к одному из электродов. На поверхности электрода происходит нейтрализация заряда и осаждение частиц.

5. Суспензиям свойственны явления *фильтрации, кольтмации и флотации*, при которых происходит нарушение их устойчивости. Путем фильтрации через различные фильтрующие материалы ДФ удается отделить от дисперсионной среды. Часто суспензии сами создают осадок, который играет роль фильтрующего материала.

Кольматация – это процесс закупоривания пор коагуляционными осадками при проникновении в них более высокодисперсных частиц суспензий. Она применяется для снижения проницаемости жидкостей и газов через пористые тела.

Флотация – это всплывание на поверхность жидкой фазы лиофобных твердых частиц суспензии, имеющих более высокую плотность, чем дисперсионная среда. Она обусловлена появлением *флотирующей силы*, которая удерживает частицу ДФ у поверхности. Максимальный вес флотируемой частицы P_{\max} , с учетом архимедовой подъемной силы, вычисляют по формуле:

$$P_{\max} = 2\pi r \sigma_{\text{жг}} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right), \quad (8.3)$$

где r – радиус частицы; $\sigma_{\text{жг}}$ – поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость – газ»; θ – угол смачивания твердой частицы суспензии дисперсионной средой. Из формулы 8.3 следует, что флотация может произойти при любом угле смачивания $0 < \theta < 180^\circ$. Однако флотирующая сила будет тем меньше, чем меньше значение θ . Поэтому процесс флотации в воде можно регулировать путем введения в суспензию ПАВ. Адсорбция молекул ПАВ полярными группами на поверхности частиц суспензии приводит к лиофобизации поверхности и к возрастанию значения θ . В присутствии ПАВ можно увеличить площадь поверхности границы раздела фаз «жидкость – газ», если флотацию провести в сочетании с *барботированием* – образованием слоя пены на поверхности суспензии при пропускании через нее струи газа. Это приводит к возрастанию числа частиц, подвергнутых флотации. ПАВы, которые применяются в процессах флотации и способствуют накоплению частиц на поверхности суспензии, называются *коллекторами* (собираателями).

Структурообразование в суспензиях. С точки зрения теории ДЛФО, образование контактов между частицами начинается тогда, когда концентрация доходит до значения, при котором расстояние между частицами оказывается примерно равным расстоянию дальнего минимума на потенциальной кривой. Поэтому с возрастанием концентрации в суспензии появляются не связанные между собой отдельные структурированные агрегаты – возникает жидкообразная структурированная система. В агрегатах частицы контактируют между собой углами, ребрами, выступами и другими неровностями, то есть теми участками, где происходит утончение адсорбционно-солевых оболочек. В образовавшихся коагуляционных контактах частицы взаимодействуют друг с другом через прослойку жидкости.

Дальнейший рост концентрации суспензии приводит к образованию таких же коагуляционных контактов между агрегатами частиц и к возникновению сплошного пространственного каркаса. Так получается твердообразная структурированная система – *паста*.

Пасты – это высококонцентрированные структурированные суспензии. Они могут быть получены:

- растиранием порошка в вязкой жидкости;
- седиментацией разбавленных суспензий.

Для паст важными становятся структурно-механические свойства – вязкость, упругость, эластичность и другие. Значения параметров, характеризующих эти свойства, зависят от двух факторов:

- интенсивности межмолекулярных сил притяжения между взаимодействующими частицами;
- толщины жидкостной пленки в местах контакта между частицами.

Они характеризуются невысокой механической прочностью, пластичностью и ползучестью. Для них свойственны явления тиксотропии, синерезиса и набухания.

8.3. Эмульсии

Эмульсия – это микрогетерогенная система, состоящая из взаимно нерастворимых жидкостей, одна из которых распределена в другой в виде капелек (система Ж₁/Ж₂).

Классификация.

1. По концентрации частиц ДФ различают эмульсии:

- разбавленные $\gamma_{06} < 0,1 \%$;

- концентрированные $0,1 < \gamma_{об} > 74 \%$;
- высококонцентрированные $74 \% < \gamma_{об} > 99 \%$.

2. По полярности ДФ и дисперсионной среды (рисунок 8.15):

– *прямые эмульсии* – тип М/В («масло в воде»), в которых частицы ДФ представлены неполярной или менее полярной жидкостью, а дисперсионная среда – полярной жидкостью;

– *обратные эмульсии* – тип В/М («вода в масле»), в которых частицы ДФ образованы из более полярной жидкости, а дисперсионная среда – из неполярной или менее полярной жидкости;

– *множественные эмульсии* могут быть как прямого, так и обратного типа; в них в крупных каплях неполярной жидкости могут находиться мелкие глобулы полярной жидкости (М/В – прямая эмульсия) и, наоборот, в крупных каплях полярной жидкости могут быть мелкие глобулы неполярной жидкости (В/М – обратная эмульсия).

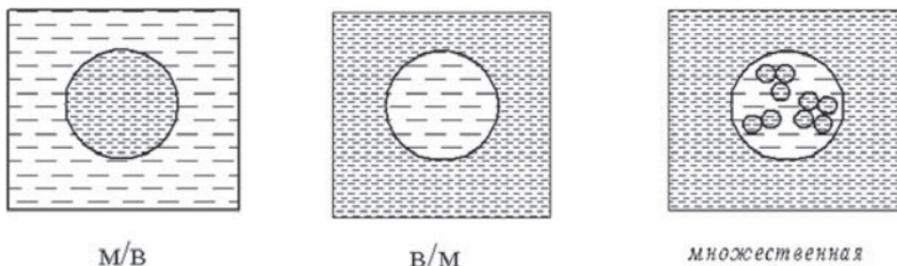


Рисунок 8.15
Различные типы эмульсий

3. По дисперсности эмульсии подразделяются на:

- мелкодисперсные – $d_{дф} = 0,1 \dots 10$ мкм;
- среднедисперсные – $d_{дф} = 10 \dots 50$ мкм;
- грубодисперсные – $d_{дф} = 50 \dots 300$ мкм.

Строение частиц. В эмульсиях жидкая частица ДФ нерастворима или плохо растворима в дисперсионной среде. До концентрации $\gamma_{об} < 74 \%$ частицы имеют сферическую форму (рисунок 8.16а). На их поверхности происходят периодические колебания, которые называются *капиллярными волнами*. В высококонцентрированных эмульсиях происходит деформация капель и при $\gamma_{об} > 74 \%$ жидкие пленки в прослойках между частицами превращаются в плоские многогранники (рисунок 8.16б).

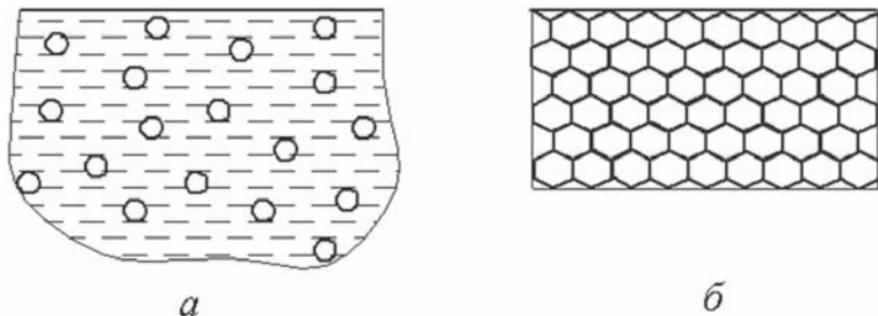


Рисунок 8.16

Сферические частицы (а) в разбавленных эмульсиях и частицы в форме многогранников (б) в концентрированных ($\gamma_{об} > 74\%$) эмульсиях

Особенностью строения частиц в эмульсиях является то, что на границе раздела «жидкость – жидкость» поверхностный заряд распределяется диффузно в обеих жидких фазах. Результирующий потенциал имеет небольшое значение и вызывает слабое электростатическое отталкивание между каплями эмульсии.

Методы определения типа эмульсии. 1. *Метод электропроводности* основан на измерении удельной электропроводности эмульсии. Если ее значение достаточно высоко, то имеем дело с прямой эмульсией (М/В). Обратные эмульсии (В/М) имеют более низкие значения удельной электропроводности.

2. *Метод флуоресценции.* Обратные эмульсии в темной комнате под действием УФ-излучения светятся определенным цветом. При флуоресценции поглощаются УФ лучи, обладающие высокой энергией. Одна часть этой энергии расходуется на релаксационные процессы, протекающие без излучения. Другая часть покидает ДС в виде излучения, имеющего меньшую энергию и, соответственно, большую длину волны. Поэтому наблюдается свечение ДС различными цветами видимой области спектра. Прямые эмульсии М/В не флуоресцируют.

3. *Метод окрашивания.* Отбирают две пробы эмульсии. На поверхность первой пробы наносят тонко измельченный водорастворимый краситель (метилоранж, тимоловый синий и другие), на поверхность другой пробы – маслорастворимый краситель (судан III, фуксин и другие). Обе пробы осторожно перемешивают. За окрашиванием проб наблюдают под микроскопом. При сплошном окрашивании пробы водорастворимым красителем, эмульсия относится к типу

М/В. Сплошное окрашивание пробы маслорастворимым красителем, свидетельствует об эмульсии типа В/М.

4. *Метод разбавления.* В пробирку с водой вводят каплю эмульсии и осторожно встряхивают. Если частицы ДФ не изменяя размеров равномерно распределятся в объеме воды, то эмульсия относится к типу М/В. Если эмульсия обратная, то капля эмульсии не диспергируется в воде.

5. *Метод смачивания фильтровальной бумаги.* Если при нанесении капли эмульсии на фильтровальную бумагу жидкость быстро распространяется в виде мокрого пятна, то имеем дело с прямой эмульсией (М/В). В случае не впитывания жидкости бумагой, она является обратной эмульсией.

Свойства эмульсий.

1. Молекулярно-кинетические свойства разбавленных эмульсий близки к лиофобным коллоидам. Они имеют высокую дисперсность. Поэтому в них наблюдается довольно значительная диффузия и броуновское движение. Седиментация происходит в средне- и грубодисперсных эмульсиях и тем интенсивнее, чем больше различаются плотности ДФ и дисперсионной среды. При этом частицы могут, как всплывать на поверхность, так и оседать в нижнюю часть ДС.

2. В разбавленных высокодисперсных эмульсиях возможно рассеяние света и связанная с ним опалесценция. Из-за значительного отражения света средне- и грубодисперсные эмульсии являются мутными. При УФ облучении в обратных эмульсиях В/М наблюдается флуоресценция.

3. В некоторых эмульсиях частицы ДФ могут иметь заряд в результате адсорбции ионогенных ПАВ и полиэлектролитов. Поэтому из электрокинетических явлений им свойственно явление электрофореза.

Стабилизация эмульсий. Большинство эмульсий являются лиофобными ДС. Исключение составляют эмульсии с низким межфазным поверхностным натяжением ($10^{-4} \dots 10^{-5}$ Дж/м²) – *критические эмульсии*. В них процесс эмульгирования происходит самопроизвольно.

Для эмульсий применимы все методы стабилизации лиофобных ДС. Они основаны на использовании *эмульгаторов*, механизм стабилизирующего действия которых различен. Общие закономерности действия эмульгаторов определяются *правилом Банкрофта*: гидро-

фильные эмульгаторы стабилизируют прямые эмульсии (тип м/в), а гидрофобные – обратные эмульсии (тип в/м).

Согласно этому правилу, молекулы или частицы эмульгатора располагаются со стороны дисперсионной среды.

1. Электростатический фактор устойчивости играет важную роль только при стабилизации эмульсий *ионогенными* ПАВ, которые при адсорбции образуют на поверхности частицы ДФ двойной электрический слой.

Стабилизация путем введения электролитов не дает результата из-за отрицательной избыточной адсорбции Γ , то есть из-за стремления ионов электролита покинуть межфазную границу и диффузно распределяться в объеме полярной фазы.

2. Адсорбционно-сольватные слои из молекул ПАВ или ВМС, образованные на поверхности частиц ДФ, понижают поверхностное натяжение и тем самым стабилизируют эмульсию. Однозначная зависимость между понижением поверхностного натяжения и повышением устойчивости отсутствует. Хорошими эмульгаторами для прямых эмульсий являются ПАВ с числом ГЛБ в пределах 11...18 (рисунок 8.17а). Сюда относятся мыла щелочных металлов, алкилсульфаты, алкилсульфонаты. Эмульгаторы с числом ГЛБ 3...8 стабилизируют обратные эмульсии (рисунок 8.17б). К ним относятся мыла щелочно-земельных металлов, олеиновая кислота, спены (эферы сорбитана и жирных кислот), ди- и триглицериды стеариновой кислоты.

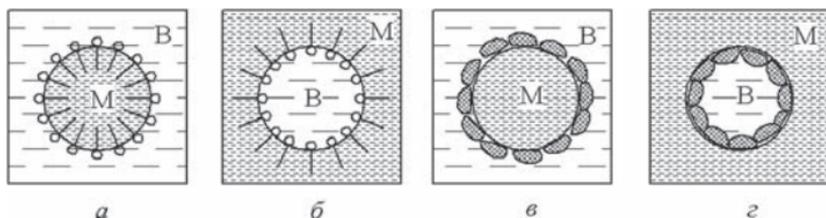


Рисунок 8.17

Стабилизация эмульсий с помощью ПАВ (а, б) и гидрофильных порошков (в, г)

Из ВМС эффективными эмульгаторами для прямых эмульсий являются полиэлектролиты – белки, поливиниловый спирт и другие. Неплохие эмульгирующие способности проявляют ВМС, не содержащие ионогенные функциональные группы, такие как крахмал, сапонины (растительные гликозиды) и природный лецитин. Для обратных эмульсий в качестве эмульгаторов могут быть использованы ка-

учук, холестерин и смолы. ВМС образуют со стороны дисперсионной среды слои с толщиной до 100 нм. Процесс адсорбции идет медленнее, чем при адсорбции низкомолекулярных ПАВ и для образования защитного слоя требуются минуты и даже часы. Эти слои не разрушаются при разбавлении и концентрировании эмульсий.

3. Структурно-механические барьеры вокруг капель эмульсии создаются путем введения высокодисперсных порошков. Для эффективной стабилизации необходимо, чтобы частицы порошка лучше смачивались дисперсионной средой. При этом они закрепляются на поверхности капли со стороны дисперсионной среды. Поэтому гидрофильные порошки стабилизируют прямые эмульсии (глины, гипс, мел), а гидрофобные – обратные эмульсии (сажа, графит, канифоль).

Определенной прочности структурно-механический фактор создается и при адсорбции ПАВ, полиэлектролитов и ВМС.

4. Одним из важных методов стабилизации эмульсий является *гомогенизация*. Этот метод заключается в продавливании эмульсии через тонкие отверстия. В результате получается близкая к монодисперсному состоянию ДС, обладающая более высокой стабильностью. Очевидно, при гомогенизации возрастание свободной поверхностной энергии компенсируется энтропийным фактором – стремлением вещества ДФ равномерно распределяться в объеме эмульсии.

Энтропийный вклад в стабилизацию вносят также адсорбированные на поверхности частиц молекулы ПАВ и ВМС. Например, при сближении частиц ДФ в обратных эмульсиях, стабилизированных ПАВ (рисунок 8.17б), происходит взаимодействие углеводородных радикалов соседних частиц. В результате уменьшается число их возможных конформаций, что приводит к снижению энтропии системы. Поэтому с точки зрения термодинамики сближение частиц эмульсий является невыгодным процессом.

5. Влияние гидродинамического фактора проявляется в повышении устойчивости эмульсий с увеличением вязкости дисперсионной среды.

Нарушение устойчивости эмульсий. Процесс деэмульгирования часто встречается в технологических процессах. Различают два вида нарушения устойчивости эмульсий:

- *коалесценция* – слияние капель эмульсии при их соприкосновении, то есть потеря агрегативной устойчивости;
- *седиментация* – это опускание капель на дно или всплывание их наверх с выделением более концентрированной эмульсии; процесс описывается уравнением Стокса (уравнение 7.19).

Существуют следующие методы разрушения эмульсий.

1. *Химические методы* основаны на устранение электростатического и адсорбционно-сольватного факторов устойчивости. Действие деэмульгатора основано на удалении барьера, препятствующего процессу коалесценции.

Вещества CCl_4 и CS_2 просто растворяют защитные пленки, образованные из молекул ПАВ и ВМС.

Спирты пентанол-1 и 3-метилбутанол-1 (изоамиловый спирт) являются более поверхностно-активными веществами, чем эмульгатор. Поэтому они вытесняют эмульгатор из границы раздела фаз, растворяют его, но сами не образуют защитных пленок на поверхности капель.

В концентрированных эмульсиях наблюдается явление *обращения фаз*, при котором прямая эмульсия (М/В) превращается в обратную эмульсию (В/М) (рисунок 8.18). Для этого в прямую эмульсию, стабилизированную анионным ПАВ, вводят соль с многовалентным катионом. Например, при применении олеата натрия вводят CaCl_2 :

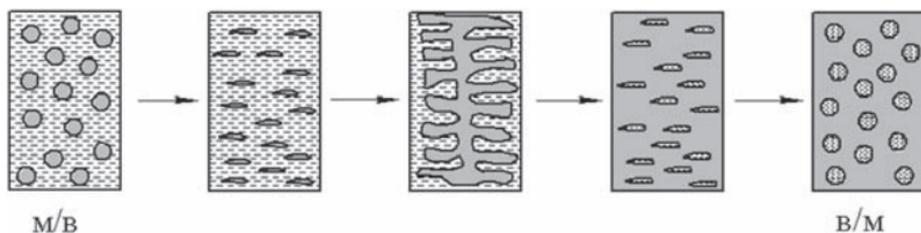
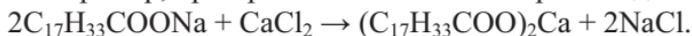


Рисунок 8.18

Этапы обращения фаз в эмульсиях

Катион кальция с молекулами ПАВ образует новый маслорастворимый эмульгатор – олеат кальция с низким числом ГЛБ, способный стабилизировать обратную эмульсию. В результате ДФ становится дисперсионной средой, а из дисперсионной среды образуются частицы ДФ – происходит обращение фаз.

2. *Термические методы* предусматривают нагревание или охлаждение эмульсии. По-видимому, при нагревании происходит десорбция эмульгатора из границы раздела фаз и уменьшается вязкость дисперсионной среды. В результате создаются условия для разрушения эмульсии.

При охлаждении эмульсии типа М/В образующиеся в дисперсионной среде кристаллы льда деформируют частицы ДФ, что приводит к разрыву оболочки, предотвращающей коалесценции. В эмульсии типа В/М внутри частиц ДФ образуются кристаллы льда, которые разрывают защитную оболочку.

3. *Седиментация в поле центробежных сил (центрифугирование)* широко распространенный метод разрушения эмульсий. Скорость оседания капель при центрифугировании определяется по формуле 7.21.

4. *Электрические методы* разрушения эмульсий применяются в том случае, если на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой. Тогда заряженные капли жидкости в электрическом поле начинают двигаться к одному из электродов. Достигнув электрода, они теряют заряд, и происходит коалесценция.

Если капли эмульсии электронеутральны, то в постоянном или переменном электрическом поле в них индуцируется дипольный момент. Соседние капли притягиваются друг к другу противоположно заряженными участками, что приводит к их слиянию.

8.4. Пены

Пены – грубодисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются пузырьки газа, а дисперсионной средой – жидкость в виде тонких пленок (системы Г/Ж).

Параметры пен. Для количественной характеристики состава пен применяются несколько другие параметры, чем общепринятые для других ДС.

1. Одним из основных параметров пен является *кратность пены* (β) – отношение объема пены к объему образовавшей его жидкости:

$$\beta = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}} = \frac{V_{\text{г}} + V_{\text{ж}}}{V_{\text{ж}}} = 1 + \frac{V_{\text{г}}}{V_{\text{ж}}}. \quad (8.4)$$

Относительная доля газа в пене (ε) связана с кратностью пены с помощью следующего соотношения:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{г}}}{V_{\text{п}}} = \frac{V_{\text{г}} \cdot V_{\text{ж}}}{V_{\text{п}} \cdot V_{\text{ж}}} = \frac{\beta - 1}{\beta} = 1 - \frac{1}{\beta}. \quad (8.5)$$

Долю жидкости в объеме пены ($1 - \varepsilon$) определяют через кратность пены по формуле:

$$1 - \varepsilon = \frac{1}{\beta}. \quad (8.6)$$

2. *Дисперсность пены* (D) характеризуется как обратная величина среднего диаметра его пузырька

$$D = \frac{1}{d}. \quad (8.7)$$

Так как пены являются полидисперсными системами, то сначала определяют распределение пузырьков по размерам. Затем результаты по дисперсности представляют в виде *гистограммы*, исходя из которой вычисляют средний размер частиц ДФ.

3. *Время существования пены* – это время с момента ее образования до самопроизвольного разрушения. В некоторых случаях за время существования принимают время разрушения половины объема пены.

Классификация пен. По значению кратности пен различают:

- 1) влажные (низкократные) – $\beta < 10$;
- 2) полусухие – $10 < \beta < 100$;
- 3) сухие (высокократные) – $\beta > 100$.

Строение частиц. В пенах формы частиц зависят от ее кратности β . В интервале $0 < \beta < 10$ пузырьки газа имеют сферическую форму, при $10 < \beta < 20$ – ячеистую и при $\beta > 20$ ($\gamma_{об} > 74\%$) – многогранную (полиэдрическую) структуру. В ячеистых и полиэдрических структурах пузырьки газа деформированы и имеют форму объемных многогранников. В частности, в монодисперсной пене каждый пузырек имеет форму *пентагонального додекаэдра* – двенадцатигранника, каждая грань которого представляет собой правильный пятиугольник. Грани такого пузырька не имеют кривизны, то есть являются плоскими (рисунок 7.11).

Структура пен описывается геометрическими правилами Плато. *Первое правило* говорит о том, что три пузырька, грани которых встречаются под углом 120° , образуют устойчивую систему. На месте соприкосновения граней образуется трехгранный столбик жидкости, который называется *каналом Плато – Гиббса*. *Второе правило* утверждает, что на вершинах додекаэдров сходятся четыре канала Плато – Гиббса, образуя между собой углы $109^\circ 28'$. Место пересечения каналов называется *узлом*.

Каналы Плато – Гиббса играют важную роль в структуре и устойчивости пен. По длине каждого канала имеются три поверхности отрицательной кривизны (рисунок 8.19б), под которыми давление меньше, чем под плоской поверхностью пленок, разделяющих пузырьки газа $p_r < p_o$ (формула 6.36). Поэтому жидкость из пленок, расположенных между пузырьками, выдавливается в каналы Плато – Гиббса, что приводит к утончению и разрушению пленки между пузырьками. Выдавленная в каналы жидкость под действием силы тяжести стекает по каналам и узлам в нижнюю часть пены.

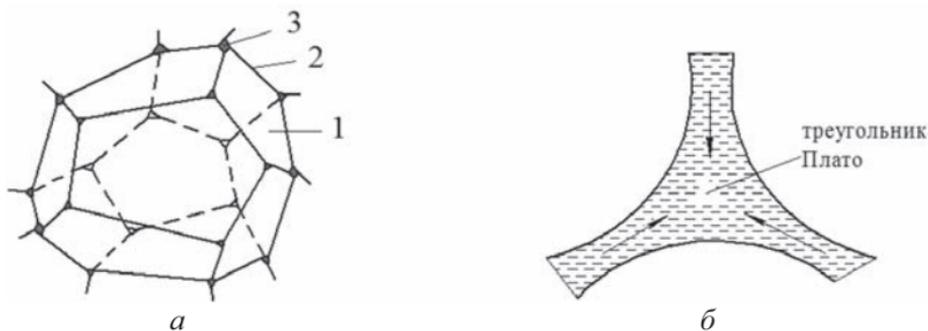


Рисунок 8.19

Пузырек газа в форме двенадцатигранника (а) и образование канала Плато (б) между пузырьками газа в пене

Утончение пленок жидкости может произойти также за счет испарения жидкости с поверхности пены.

В пенах, стабилизированных путем введения ПАВ или ВМС, на границе «жидкость – газ» адсорбированы молекулы стабилизатора. Межмолекулярные взаимодействия между молекулами стабилизатора повышают прочность адсорбционных слоев и жидкостной пленки между пузырьками газа.

Свойства пен. 1. Молекулярно-кинетические явления могут проявиться только в низкократных пенах. Наиболее ярко выражена седиментация. Поскольку плотность газа меньше плотности дисперсионной среды, то седиментация наблюдается в виде всплывания пузырьков газа на поверхность пены.

2. Оптические свойства пен проявляются в результате рассеяния и поглощения света элементами структуры пен: пленками, каналами Плато – Гиббса и узлами. При толщине пленки более 760 нм пены бывают бесцветные. Когда ее толщина становится сопоставимой с длиной волны видимого света (400...760 нм), происходит процесс поглощения. Так как в разных участках пленки толщина разная, то и поглощаются излучения разной длины волны. Этим объясняется появление радужной окраски на поверхности пузырьков пен. В полиэдрических пенах, когда толщина пленки становится менее 400 нм, происходит рассеяние света. Такие *трехслойные* пленки, состоящие из прослойки дисперсионной среды и двух ориентированных монослоев из молекул ПАВ, в отраженном свете на темном фоне кажутся черными. Поэтому они называются *черными пленками*.

В *бислойных* черных пленках отсутствует прослойка дисперсионной среды, и толщина их находится в пределах 3...5 нм. Черную пленку с бислойным строением называют *ньютонической* или *перреновской*.

3. Электрические свойства пен определяются только свойствами дисперсионной среды. Они имеют определенную электропроводность и для них характерны такие электрокинетические явления, как электроосмос и возникновение потенциала течения (эффект Квинке).

4. При применении пен особое значение имеет такое *структурно-механическое свойство* как *вязкость*. Установлено, что в отличие от жидкостей, *кинематическая вязкость* сильно зависит от скорости движения пены.

Стабилизация пен. Для пен также различают 2 вида устойчивости:

1) *агрегативная устойчивость* – способность сохранять дисперсность и индивидуальность частиц ДФ – пузырьков газа;

2) *седиментационная устойчивость* – способность сохранять неизменным во времени распределение частиц ДФ в объеме пены.

Проблема стабилизации пен связана с предотвращением утончения пленок между пузырьками газа в результате:

- перетока жидкости в каналы Плато – Гиббса;
- испарения жидкости из пленок.

При ослаблении этих двух факторов можно обеспечить агрегативную устойчивость пен. Основным методом стабилизации пен является введение в жидкую фазу специальных *пенообразователей* ПАВ и ВМС. Лучшими пенообразователями среди ПАВ являются анионные ПАВ с числом атомов углерода в радикале от 10 до 20, а среди ВМС – полиэлектролиты (например, белки). Присутствие ПАВ и ВМС способствует реализации большинства факторов стабилизации ДС и в пенах.

1. Электростатический фактор стабилизации создается при введении в дисперсионную среду небольших количеств (до 5 %) ионогенных ПАВ или полиэлектролитов. Ионогенные функциональные группы ПАВ на противоположных поверхностях пленки отталкиваясь друг от друга противодействуют процессу ее утончения (рисунок 8.20а, б).

В пленке возникают сольватные слои, которые содержат связанную с поверхностью дисперсионную среду и тем самым препятствуют оттоку жидкости из пленки в каналы.

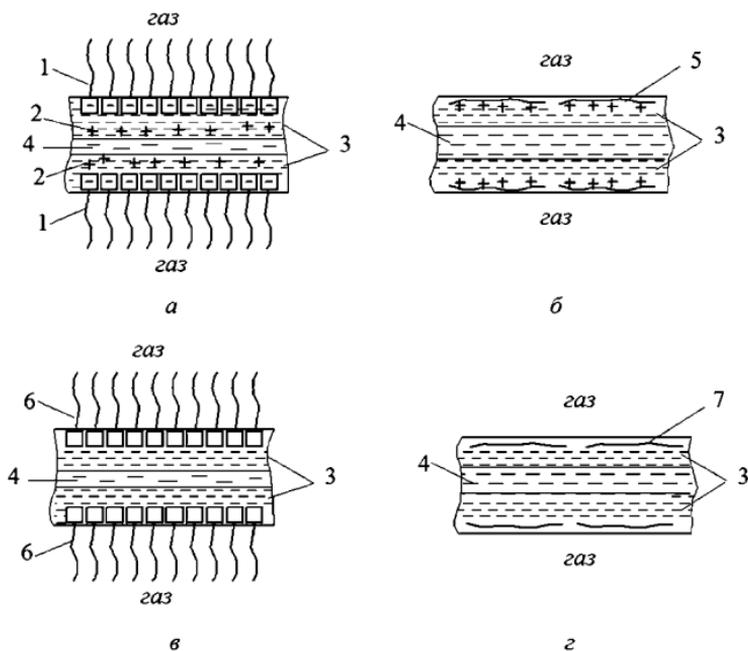


Рисунок 8.20

Состояние пленки пены при стабилизации ионогенными ПАВ (*а*), полиэлектролитами (*б*), неионогенными ПАВ (*в*) и ВМС (*г*): 1 – анион ионогенного ПАВ; 2 – катионы ионогенного ПАВ; 3 – сольватный слой – связанная дисперсионная среда; 4 – свободная дисперсионная среда; 5 – молекула полиэлектролита; 6 – молекула неионогенного ПАВ; 7 – макромолекула ВМС

2. Адсорбционно-сольватный фактор играет важную роль при стабилизации пен неионогенными ПАВ и ВМС, молекулы которых не имеют заряда. Адсорбируясь на границе «газ – жидкость» они создают сольватные слои, которые удерживают дисперсионную среду в пленке (рисунок 8.20*в, г*).

Адсорбированные на границе раздела фаз стабилизаторы пен снижают свободную поверхностную энергию и делают систему более термодинамически устойчивой.

3. Созданию структурно-механического фактора способствуют адсорбированные на границе «газ – жидкость» мономолекулярные слои ПАВ, полиэлектролитов и ВМС. Возникающие в этих слоях силы межмолекулярного притяжения придают поверхности определенную прочность и способность к самозалечиванию при небольших повреждениях.

Особо прочные пленки могут образоваться, если в жидких пленках произойдет реакция полимеризации. Подобные бронирующие слои могут образоваться и при введении в состав пены незначительных количеств солей тяжелых металлов, катионы которых способны образовать со стабилизатором нерастворимые в дисперсионной среде соединения.

4. Определенный вклад на устойчивость пен может оказать энтропийный фактор, если их дисперсионная среда является неполярной жидкостью. В этом случае длинные молекулы ВМС и углеводородные радикалы ПАВ находятся в жидкости пленки. При утончении пленки мономолекулярные адсорбционные слои сближаются, что приводит к их взаимодействию и уменьшению числа возможных conformаций молекул ВМС и углеводородных радикалов ПАВ.

5. Гидродинамический фактор устойчивости создают путем введения в состав пены специальных *загустителей*. Они увеличивают вязкость дисперсионной среды и снижают скорость вытекания жидкости из пленок в каналы.

Кроме указанных факторов в стабилизации пен вносит определенный вклад *эффект Марангони – Гиббса*, который приводит к упрочнению жидкостной пленки в условиях деформации. Он заключается в следующем. При оттоке жидкости из пленки происходит унос молекул ПАВ, адсорбированных на границе «газ – жидкость», что вызывает повышение поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Поскольку при этом происходит увеличение свободной поверхностной энергии системы, то в пленке возникает двухмерное давление, противодействующее оттоку жидкости из пленки (*эффект Марангони*). Кроме того, растягивание пленки уменьшает концентрацию ПАВ в поверхностном слое и увеличивает σ . В результате ПАВ вместе с дисперсионной средой перетекают в места с низкой концентрацией. Так происходит самозалечивание жидкостных пленок в пенах (*эффект Гиббса*).

Нарушение устойчивости пен. Из всех лиофобных ДС с жидкой дисперсионной средой пены имеют самую низкую устойчивость. Поэтому изменение их дисперсности и кратности во времени происходит достаточно быстро в результате:

- диффузии газа из мелких пузырьков в более крупные – *изотермической перегонки*;
- утончения и прорыва жидкостных пленок между пузырьками газа – *коалесценции*;

– стекания жидкости по каналам Плато – Гиббса под действием силы тяжести без изменения объема пены – *синерезиса*.

Бороться с образованием пены можно двумя способами:

– разрушая уже образовавшуюся устойчивую пену;

– предотвращая процесс пенообразования.

А. Разрушение образовавшейся пены.

Измерение скорости разрушения пен проводят путем подсчета числа ячеек, контактирующих с прозрачной стенкой сосуда, в котором находится пена (*метод микрофотографии*).

Все методы разрушения пен (*пеногашения*) разделяют на 3 группы – химические, физические и механические методы. Если химические методы основаны на устранении действия стабилизатора пен, то физические и механические методы основаны на физическом воздействии на пленку, находящуюся между пузырьками газа.

1. *Химические методы* основаны на применении пеногасителей, которые реагируют с пенообразователем и разрушают пленку, разделяющую газовые пузырьки. Обычно продуктами реакции являются нерастворимые соединения, неспособные адсорбироваться на границе раздела фаз «газ – жидкость». Наиболее эффективна подача пеногасителя в виде другой пены. Например, пену, стабилизированную анионными ПАВ, можно гасить путем подачи пены, стабилизированной катионными ПАВ.

Таким образом, устраняя действие стабилизатора, химические методы приводят к ослаблению всех 5 факторов устойчивости.

2. *Физические методы* основаны на физическом воздействии на пены.

В термическом методе пену разрушают путем нагревания. При повышении температуры усиливается процесс испарения жидкости из пленки на поверхности пены, что приводит к ее утончению и разрыву. Кроме того, повышение температуры уменьшает вязкость жидкости в пленке, что способствует ее оттоку в каналы Плато – Гиббса.

В акустическом способе пеногашения используется действие ультразвука или мощного звукового излучения сирены. Создание колебательных движений в пленке пены приводит к ее деформации и разрыву.

В электрическом методе гашения пены создают высокоимпульсный электрический разряд непосредственно в объеме пены, который пронизывает пенные пленки и разрушает их. В результате происходит мгновенное оседание пены.

Радиоактивное излучение также способно разрушать пленки пены.

3. *Механические методы* по характеру воздействия подразделяются на:

– центробежные, когда движущаяся пена разрушается, ударяясь о неподвижную поверхность;

– гидродинамические и аэродинамические, когда разрушение пены происходит под действием струи жидкости или газа, выбрасываемой под давлением;

– барометрические, когда пену разрушают путем изменения давления в аппарате.

Б. Предотвращение образования пен. С целью предотвращения пен применяются химические и технологические методы.

При применении химических методов в исходный раствор до процесса пенообразования добавляют вещества, препятствующие образованию пены, или предварительно удаляют вещества, способствующие пенообразованию:

– в качестве добавок, предотвращающих пенообразование, используют спирты (изоамиловый, октиловый, цетиловый, глицерин) и кремнийорганические соединения;

– ограниченное пенообразование происходит при одновременном применении двух ПАВ;

– для удаления пенообразователя исходный раствор обычно обрабатывают адсорбентом.

Технологические методы предусматривают выбор таких значений параметров процесса, которые не приводят к образованию пены в системе. Сюда же можно отнести изменение конструкций узлов и агрегатов установки, которое приводит к меньшему пенообразованию. Например, при одинаковом объеме пена менее устойчива в том сосуде, у которого диаметр больше.

8.5. Аэрозоли

Аэрозоли (от греч. *aer* – воздух и лат. *sol(utio)* – раствор) – дисперсные системы с газовой дисперсионной средой и жидкой или твердой ДФ.

Классификация. Существуют 3 подхода к классификации аэрозолей.

1. По методу получения:

- *диспергационные аэрозоли*, получаемые путем диспергирования твердых и жидких тел в газовой среде;
- *конденсационные аэрозоли*, образование которых связано с возникновением новой фазы в гомогенной системе в результате конденсации пересыщенного пара или протекания химической реакции в газовой фазе.

2. По агрегатному состоянию дисперсной фазы:

- система Ж/Г – туман;
- система Т/Г – дым, пыль;
- система (Ж + Т)/Г – смог.

3. По размеру частиц ДФ:

- в системе Ж/Г – $10^{-7} \dots 10^{-5}$ м (туман);
- в системе Т/Г – $10^{-9} \dots 10^{-5}$ м (дым), $d > 10^{-5}$ м (пыль).

Характеристика частиц ДФ. Для образования частицы твердой или жидкой фазы необходимо слияние в агрегат минимум 20...30 молекул. Такой агрегат имеет поперечный размер порядка 10^{-9} м и обладает седиментационной устойчивостью. Если частица имеет поперечный размер 10^{-4} м и более, то она неспособна находиться во взвешенном состоянии в газовой фазе. Поэтому частицы ДФ аэрозолей имеют поперечные размеры в интервале $10^{-9} \dots 10^{-4}$ м.

Аэрозоли – полидисперсные системы, то есть в их объеме содержатся частицы разного поперечного размера. В некоторых случаях частицы ДФ объединяются в цепочки, которые называются *агломератами* или *флокулами*. Жидкие частицы ДФ аэрозоля иногда могут состоять из полых капель, заполненных газом.

В системе Ж/Г частицы ДФ принимают сферическую форму, а в системе Т/Г могут иметь различные формы – сферические, пластинчатые, палочкообразные и другие.

На поверхности частиц ДФ не возникает ДЭС. Но они имеют заряд за счет адсорбции ионов из газовой фазы, которые там присутствуют в результате естественного ионизирующего излучения – радиоактивного, космического и ультрафиолетового. Поскольку адсорбция неизбирательная, разные частицы одного и того же вещества одновременно могут иметь как положительный, так и отрицательный заряды. Заряды частиц небольшие, постоянно изменяются по величине и по знаку. Частицы аэрозоля обычно несут до 100 элементарных зарядов ($1,6 \cdot 10^{-17}$ Кл). Однако в результате трения между собой и под действием электрического поля заряд частиц может достигнуть до 10^7 элементарных зарядов ($1,6 \cdot 10^{-12}$ Кл).

Свойства. 1. *Молекулярно-кинетические свойства.* Важнейшими молекулярно-кинетическими свойствами аэрозолей являются:

- способность частиц сохраняться во взвешенном состоянии;
- способность частиц перемещаться преимущественно как единое целое.

Распределение концентрации частиц по высоте в покоящейся системе характеризуют параметром *перреновская высота*

$$H_p = \frac{kT}{m_1 g}, \quad (8.8)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура системы; m_1 – масса частицы; g – ускорение силы тяжести.

Если размер частицы меньше H_p , то частица ДФ способна находиться во взвешенном состоянии за счет энергии собственного теплового движения $E_T = \frac{3}{2} kT$.

Если размер частиц сопоставим с H_p или больше него, то для поддержания ее во взвешенном состоянии необходима дополнительная энергия. Эту энергию частица ДФ может получить только в результате соударения с молекулами газовой фазы. Например, в псевдооживленном (кипящем) слое частицы ДФ поддерживаются во взвешенном состоянии за счет восходящего потока газа.

Перемещение частиц аэрозоля относительно газовой фазы происходит под действием внешних полей – гравитационных, акустических, электрических, а также сил инерции, градиентов температур и концентраций. Под действием внешних полей частицы двигаются с постоянной скоростью из-за уравнивания внешних сил и сил сопротивления среды движению частиц. Только в средах с сильной турбулентностью и в акустических полях частицы двигаются ускоренно. Все эти свойства используются при конструировании различных видов пылеулавливателей – гравитационных, инерционных, электрических, акустических и другие.

Движение частиц аэрозоля при наличии градиента концентрации называется *диффузиофорезом*, а при наличии градиента температуры – *термофорезом*. Диффузиофорез происходит вблизи поверхностей испарения или конденсации. Термофорез обусловлен тангенциальной силой, возникающей в результате действия на частицу движущегося потока газа. Частным случаем термофореза является *фотофорез* – движение частиц в результате светового облучения. Он возникает в результате неравномерного нагрева ДФ и дисперсионной среды из-за различной их способности отражать и поглощать свет.

2. *Оптические свойства.* Для аэрозолей наиболее характерно поглощение и рассеяние света. Например, черный цвет дыма обусловлен поглощением угольными частицами всех излучений видимой области спектра.

Рассеяние света в аэрозолях описывает уравнение Рэлея (7.24).

Если сравнить лиозоли и аэрозоли, то разность показателей преломления дисперсной фазы n и дисперсионной среды n_0 , определяемой как $\Delta n = n - n_0$, для последних имеет большее значение. Расчеты показывают, что с ростом Δn значение k тоже возрастает. Поэтому при одинаковых размерах и концентрациях частиц аэрозоли более интенсивно рассеивают свет, чем лиозоли.

3. *Электрические свойства.*

В отсутствие специфической адсорбции частицы ДФ имеют небольшой заряд – до 100 элементарных зарядов. При специфической адсорбции ионов из газовой фазы на частицах ДФ электрический потенциал их может достигнуть до 250 мВ.

Если аэрозольные частицы образуются конденсационным путем, то электрический заряд на частицах может появиться двумя способами:

- конденсацией пересыщенных паров на ионах газовой фазы;
- путем захвата незаряженными частицами ионов из газовой фазы.

У дисперсионных частиц заряд обычно возникает в процессе их образования в результате проявления различных эффектов:

- *баллоэлектрического эффекта* – образования зарядов за счет трения в процессе разбрызгивания жидкости;
- *трибоэлектрического эффекта* – возникновения зарядов за счет трения в процессе распыления порошков;
- *фотоэффекта* – при облучении частиц аэрозоля.

Если частицы аэрозоля получают методом, который сочетает последовательно процессы испарения и конденсации, то заряды могут возникать в результате покидания частиц ДФ электронов или ионов при высокой температуре – *термоэлектронной* или *термоионной эмиссии*.

Устойчивость аэрозолей. В аэрозолях единственным фактором устойчивости выступает энтропийный фактор. Поэтому устойчивость их может быть обеспечена только за счет факторов кинетической устойчивости – броуновского движения и диффузии. Коэффициент диффузии частицы определяется как

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Из формулы видно, что на величину D влияют вязкость η и радиус частиц r . Вязкость газов примерно в 10^3 раз ниже, чем у жидкостей. Поэтому в аэрозолях диффузия и броуновское движение происходят более интенсивно.

В то же время, низкая вязкость газовой фазы и значительная разность в плотностях ДФ и дисперсионной среды играют отрицательную роль в обеспечении устойчивости, так как, согласно уравнению Стокса (7.19), эти факторы способствуют увеличению скорости седиментации:

$$v = \frac{2r^2(\rho_{ДФ} - \rho)g}{9\eta}$$

Снижения скорости седиментации и увеличения скорости броуновского движения можно добиваться путем уменьшения размера частиц. Расчеты показывают, что седиментационно-диффузионное равновесие в аэрозолях устанавливается при достижении диаметра частиц 50 нм. При этом скорость седиментации составляет $2,23 \cdot 10^{-3}$ мм/с, а скорость броуновского движения достигает значения $2,1 \cdot 10^{-3}$ мм/с. Таким образом, при диаметре частиц меньше 50 нм аэрозоли обладают седиментационной устойчивостью.

Однако есть и отрицательная сторона энтропийного фактора. С возрастом степени дисперсности происходит увеличение свободной поверхностной энергии. Это приводит к интенсификации процесса слипания частиц друг с другом особенно тех, которые имеют поперечные размеры менее 50 нм.

Нарушение устойчивости аэрозолей. Устойчивость аэрозолей нарушается естественным путем. Крупные частицы оседают в результате преобладания скорости седиментации над скоростью броуновского движения и диффузии. Частицы меньшего размера ($d < 50$ нм), как было сказано выше, прилипают друг к другу или достигают стенок сосуда и прилипают к их поверхности. Однако частицы среднего размера ($10^{-8} \dots 10^{-6}$ м) остаются во взвешенном состоянии. Поэтому для их удаления из газовой фазы разработаны различные методы.

Пылеулавливающие установки отделяют частицы от газовой фазы и предотвращают обратное попадание их в газовую фазу путем формирования прочного осадка.

1. *Инерционное осаждение в циклонах.* Циклоны – это аппараты цилиндрической формы, в которых аэрозоль двигается снизу вверх по

спирали и частицы осаждаются на стенки под действием центробежных сил. Они обеспечивают полное улавливание частиц размером более 30 мкм.

2. *Инерционное осаждение на каплях и пленках жидкости.* Для этой цели применяются различные *промыватели*. Для частиц с диаметром 2..5 мкм используют *скрубберы*, мокрые циклоны, барботажные и пенные пылеулавливатели.

3. *Фильтрация.* В тканевых фильтрах с перегородками используются эффекты касания, инерции и ситовой эффект. Частицы аэрозоля оседают на фильтре. Минимальный размер улавливаемых частиц 0,1 мкм.

4. *Электростатическое осаждение.* Аэрозоль пропускают между электродами, которым подается напряжение 70...100 кВ. Возникающие в коронном разряде электроны ионизируют молекулы газа. Отрицательно заряженные ионы адсорбируются на поверхности частиц ДФ и сообщают им отрицательный заряд. При прохождении через трубу они оседают на ее стенке, к которой подведен положительный потенциал.

При применении *электрофильтров* заряженные частицы аэрозоля удерживаются на волокнах и частицах фильтра, которым подведен потенциал определенного знака заряда.

5. *Конденсационный метод* основан на конденсации молекул воды на поверхности частиц аэрозоля с последующим образованием капель. Это достигается путем создания давления выше давления насыщенных паров воды при данной температуре. Капли размером 2...5 мкм легко оседают и увлекают с собой частицы аэрозоля.

По принципу действия туманоуловители аналогичны пылеуловителям, но в отличие от них работают в режиме самоочистения. В результате коалесценции уловленные капли образуют жидкую фазу и стекают из аппарата. В качестве туманоуловителей применяются электрофильтры, высокоскоростные *скрубберы Вентури*, волокнистые фильтры (низкоскоростные и высокоскоростные) и *демистры* – пакеты высотой 50...200 мм, полученные сложением сеток из вязаных металлических или синтетических нитей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белик, В. В. Физическая и коллоидная химия: учебник / В. В. Белик, К. И. Киенская. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 288 с.
2. Березин, И. В. Основы физической химии ферментативного катализа: учеб. пособие для студентов хим. и биолог. фак. ун-тов / И. В. Березин, К. Мартинек. – М.: «Высш. школа», 1977. – 280 с.
3. Борисов, И. М. Основы химической термодинамики: учеб. пособие / И. М. Борисов. – Уфа: Изд-во БГПУ, 2009. – 180 с.
4. Гельфман, М. И. Коллоидная химия: учебник / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – СПб.: Издательство «Лань», 2003. – 336 с.
5. Горшков, В. И. Основы физической химии: учебник / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – 3-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 407 с.
6. Денисов, Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций: учеб. пособие для хим. спец. ун-тов / Е. Т. Денисов. – М.: «Высш. школа», 1978. – 367 с.
7. Зимон, А. Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – 2-е изд. доп. и исправл. – М.: ВЛАДМО, 1999. – 320 с.
8. Зимон, А. Д. Физическая химия: учебник / А. Д. Зимон. – М.: Агар, 2003. – 320 с.
9. Карякин, Н. В. Основы химической термодинамики: учеб. пособие для вузов / Н. В. Карякин. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 464 с.
10. Краткая химическая энциклопедия: В 5 т: энциклопедия / под ред. И. Л. Кнунянца (гл. редактор) [и др.]. – М.: «Советская энциклопедия», т. 1 – т. 5, 1961–1967.
11. Мягченков, В. А. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов / В. А. Мягченков. – М.: КолоС, 2007. – 187 с.
12. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов / В. В. Назаров [и др.]; под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 374 с.
13. Стромберг, А. Г. Физическая химия: учеб. для хим. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; под ред. А. Г. Стромберга. – 5-е изд. испр. – М.: «Высш. школа», 2003. – 527 с.

14. Сумм, Б. Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Б. Д. Сумм. – М.: Издательский центр «Академия», 2006. – 240 с.

15. Физическая и коллоидная химия: учебник / под ред. проф. А. П. Беляева. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2008. – 704 с.

16. Химическая энциклопедия: В 5 т: энциклопедия / под ред. И. Л. Кнунянца (гл. редактор) [и др.]. – М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», т. 1: 1988. – 623 с.; т. 2: 1990. – 671 с.; т. 3: 1992. – 639 с.

17. Химия. Большой энциклопедический словарь: 9000 терминов / под ред. И. Л. Кнунянца (гл. редактор) [и др.]. – М.: Научное издательство «Большая Российская энциклопедия», 2000. – 792 с.

18. Эткинс, П. Физическая химия: В 2-х т: монография учебного характера / П. Эткинс; перевод с англ. д.х.н. К. П. Бутина. – М.: «Мир», 1980. – т. 1: 580 с., т. 2: 584 с.

19. Яворский Б. М. Справочник по физике. Для инженеров и студентов вузов: справочник / Б. М. Яворский, А. А. Детлаф. – 7-е изд. испр. – М.: «Наука», 1979. – 942 с.

Наил Гиззатович НИГМАТУЛЛИН

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Издание второе, исправленное и дополненное

Выпускающие *О. В. Шилкова, Т. С. Симонова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 14.07.15.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 15,12. Тираж 700 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диапозитивов
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.ippps.ru