

Н.Г. НИГМАТУЛЛИН

**ЛЕКЦИИ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ
ХИМИИ**

УФА - 2012

УДК 541.1
ББК 24.5/24.6

Утверждено Редакционно-издательским советом БГАУ
в качестве учебного пособия.

Автор: Нигматуллин Н.Г.

Рецензенты: Уфимский государственный нефтяной технический
университет, д.х.н., профессор Курамшин Э.М.
Институт органической химии УНЦ РАН, д.х.н.,
профессор Фурлей И.И.

Лекции по физической и коллоидной химии
Учебное пособие. – Уфа: БГАУ, 2012. – 125 с.

ISBN 5-7456-0063-2

В учебном пособии изложены основные разделы физической и коллоидной химии: агрегатное состояние вещества, химическая термодинамика и термохимия, кинетика и катализ, фотохимия, свойства растворов, электрохимия, адсорбция и коллоидные системы.

УДК 541.1
ББК 24.5/24.6

ISBN 5-7456-0063-2

© Башкирский государственный аграрный университет, 2012
© Нигматуллин Н.Г., 2012

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемое учебное пособие по физической и коллоидной химии предназначено для студентов агрономических специальностей сельскохозяйственных вузов. Оно включает только те разделы, которые предусмотрены программой по физической и коллоидной химии.

С одной стороны, эта дисциплина завершает общехимический цикл обучения. Поэтому для иллюстрации законов физической и коллоидной химии можно привлекать фактические материалы как неорганической и аналитической химии, так и органической химии.

Физическая химия – это наука, объясняющая химические явления на основании принципов и законов физики

Физическая химия ставит своей целью познание общих законов, лежащих на основе химической формы движения материи. Открываемые ею законы используются всеми науками, которые имеют дело с химическими явлениями. Таким образом, она является теоретическим фундаментом всех химических и многих смежных с ней наук. Изучение физико-химических закономерностей природных и производственных процессов позволяет выявить их внутренние механизмы и управлять ими.

Коллоидная химия изучает физико-химические свойства высокодисперсных (мелко раздробленных) систем и растворов высокомолекулярных соединений.

Большинство веществ и материалов, возникших естественным путем или созданных искусственно, находятся в высокодисперсном (коллоидном) состоянии

Коллоидно-химические закономерности проявляют системы, используемые в качестве сырья, полуфабрикатов и готовой продукции различных промышленных и сельскохозяйственных производств, а также строительные материалы растительных и животных организмов. Коллоидные системы встречаются практически, во всех сферах деятельности человека.

Поэтому коллоидная химия является одним из фундаментальных химических наук, знание которой обеспечивает успешную практическую деятельность специалистов различных отраслей народного хозяйства.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1 АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

В зависимости от внешних условий почти каждое вещество может находиться в одном из трех агрегатных состояний: *твердом, жидком и газообразном.*

Важнейшими параметрами, определяющими агрегатные состояния веществ, являются величины сил межмолекулярных взаимодействий и размеры молекул. Чем больше эти величины, тем больше вероятность того, что вещество будет находиться в твердом состоянии.

1.1 МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Межмолекулярные взаимодействия – это взаимодействия молекул между собой, которые не приводят к разрыву или образованию химических связей. От величины сил межмолекулярных взаимодействий зависят многие структурные, спектральные, термодинамические, теплофизические и другие свойства веществ. Уравнение состояния, учитывающее межмолекулярные взаимодействия и позволяющее объяснять свойства реальных газов и жидкостей, было предложено в 1873 году нидерландским физиком Й.Д.Ван-дер-Ваальсом. Поэтому силы межмолекулярного взаимодействия часто называют *ван-дер-ваальсовыми.*

Виды межмолекулярных взаимодействий. Основу этих взаимодействий составляют кулоновские силы, которые возникают между электронами и ядрами одной молекулы и ядрами и электронами другой молекулы.

Ориентационные силы характеризуются наибольшей величиной. Они проявляются при взаимодействии полярных молекул или ионов и обусловлены наличием у них дипольных моментов.

Индукционные силы возникают при контакте полярных молекул или ионов с неполярными молекулами. В этом случае у последних может индуцироваться дипольный момент, и взаимодействие также

сводится к электростатическому взаимодействию. Однако проявляющиеся при этом силы будут значительно слабее.

Дисперсионные силы возникают между неполярными молекулами за счет образования «мгновенных диполей». Эти силы значительно слабее рассмотренных ранее индукционных и ориентационных сил.

1.2 ТВЕРДОЕ СОСТОЯНИЕ

Твердое вещество имеет определенную форму и оказывает сопротивление всякому действию, направленную на изменение его формы. Они могут быть кристаллическими и аморфными.

Аморфные вещества характеризуются:

- *изотропностью* – постоянством свойств (теплопроводности, электропроводности, механических свойств и другие) по всем направлениям внутри вещества;

- отсутствием определенного значения температуры плавления и наличием *интервала размягчения* ($T_{\text{ТВ}} - T_{\text{Ж}}$), который может иметь значение порядка десятков и даже сотен градусов.

Кристаллические тела имеют:

- *анизотропию свойств*, то есть свойства вещества в объеме в различных направлениях неодинаковы;

- строго определенную температуру плавления;

- определенную внешнюю геометрическую форму, зависящую от типа кристаллической решетки.

Известно, что многие аморфные вещества можно получить в кристаллической форме и наоборот. Поэтому говорят не о кристаллических и аморфных веществах, а об *аморфном и кристаллическом состоянии вещества*.

1.3 ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЕ

По своим свойствам жидкости занимают промежуточное положение между твердыми телами и газами. Как и твердые тела, они имеют высокую плотность и малую сжимаемость. Например, чтобы уменьшить объем воды на 1% требуется давление около 200 атм. Но, по-

добно газам, жидкости текучи и однородны по своим свойствам по всем направлениям, то есть *изотропны*. Силы межмолекулярного взаимодействия хотя и велики, но все же недостаточны, чтобы удерживать молекулы в определенных точках пространства. Поэтому молекулы ее совершают частые столкновения с ближайшими соседями и относительно более редкие перемещения, приводящие к смене окружения, чем в газах.

Если силы межмолекулярного взаимодействия соизмеримы с силами, обуславливающими тепловые колебания, то в жидкости могут образоваться *ассоциаты* – комплексы, содержащие несколько молекул. К ассоциированным жидкостям относятся вода, спирты, жидкий аммиак, ацетон и другие. Возникновению ассоциатов способствует образование водородных связей между молекулами. Энергия водородной связи составляет от 20 до 42 кДж/моль, что значительно ниже энергии химических связей (140-560 кДж/моль для одинарных связей), но выше энергии ван-дер-ваальсовых сил. Наличием водородной связи объясняется ряд особенностей веществ: повышение температур кипения и плавления, отклонения в растворимости, особенности в спектрах и другие.

Из физических свойств жидкостей для химии наибольшее значение имеют *поверхностное натяжение, вязкость и давление насыщенного пара*.

Поверхностное натяжение. Поверхностный слой жидкости по своим физико-химическим свойствам отличается от внутренних слоев. Силовое поле каждой молекулы внутри жидкости симметрично насыщено. В ином положении оказываются молекулы поверхностного слоя. На них действуют силы притяжения только молекул нижней полусферы. Равнодействующая межмолекулярных сил в этом случае не равна нулю и направлена вниз – в сторону объема жидкости. Поэтому молекулы поверхности находятся всегда под действием сил, стремящихся втянуть их внутрь жидкости. По этой причине поверхность жидкости всегда стремится сократиться.

Некомпенсированные межмолекулярные силы, возникающие на поверхности, обуславливают появление *свободной поверхностной энергии*. Величина этой энергии количественно характеризуется *поверхностным натяжением* (σ). Оно выражается величиной работы A

в джоулях, которую необходимо затратить для образования 1 м² новой поверхности, или в единицах силы, действующей на единицу длины поверхности (Н/м²):

$$\sigma = A/S = \text{Дж}/\text{м}^2 = (\text{Н} \cdot \text{м})/\text{м}^2 = \text{Н}/\text{м}$$

Поверхностное натяжение растворов зависит от природы растворенного вещества и от концентрации раствора. Вещества, снижающие поверхностное натяжение данной жидкости, называются *поверхностно-активными* (спирты, мыла, белки и другие). Добавление в воду таких веществ облегчает вспенивание. Вещества, повышающие поверхностное натяжение жидкости, называются *поверхностно-неактивными* (минеральные кислоты, щелочи, некоторые соли и другие).

Вязкость жидкостей. *Вязкость – это свойство жидкостей оказывать сопротивление перемещению одних слоев относительно других.* Сила сопротивления направлена перпендикулярно направлению движения жидкости. Количественная характеристика этой силы выражается законом Ньютона:

$$F = \eta S \frac{\Delta v}{l},$$

где F – сила трения, Н; η – коэффициент трения, (Н·с)/м² или П (пуаз); S – площадь контакта двух слоев, м²; Δv – разность скоростей v_2 и v_1 этих слоев, м/с; l – расстояние между слоями, м.

Вязкость жидкостей зависит от температуры: с повышением температуры вязкость жидкостей понижается. На вязкость также сильно влияет давление. Примерно до 2000 атм вязкость жидкостей растет линейно, а выше – возрастает в геометрической прогрессии.

Вязкостные характеристики растворов имеют значение при изучении свойств белков, углеводов и жиров. Вязкость растворов необходимо учитывать во многих технологических расчетах.

1.4 ГАЗООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

Идеальным называется газ, находящийся в таких условиях, при которых можно пренебречь силами межмолекулярного взаимодействия и объемом молекул.

В *реальных газах* в какой-то степени проявляются силы межмолекулярного взаимодействия и необходимо принимать во внимание собственные объемы молекул.

Законы идеальных газов. Состояние идеального газа определяется тремя параметрами: давлением p , объемом V и температурой T . Эти величины связаны между собой *уравнением состояния*, которое вытекает из *законов Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля*:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0},$$

где V – объем газа при давлении p и температуре T ; V_0 – объем газа при давлении p_0 и температуре T_0 .

Соотношение $\frac{p_0V_0}{T_0}$ не зависит от природы и количества газа. Эта постоянная величина имеет размерность энергии (работы) и называется *универсальной газовой постоянной* (R). Ее числовое значение в системе СИ равно:

$$R = \frac{101325 \text{ Н/м}^2 \cdot 22,414 \text{ м}^3 / \text{кмоль}}{273,15 \text{ К}} = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)} \text{ или}$$

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

Для одного моля идеального газа уравнение состояния может быть записано в виде:

$$pV = RT$$

Для n молей идеального газа оно записывается в виде:

$$pV = nRT \quad (\text{уравнение Клапейрона-Менделеева})$$

Данное уравнение применяют для определения молярной массы газа и приведения объема газа к нормальным условиям. В этом случае n заменяют его значением:

$$n = \frac{m}{M},$$

где m – масса газа; M – молярная масса газа. Тогда $pV = \frac{mRT}{M}$. Отсюда

$$M = \frac{mRT}{pV}.$$

Кинетическая теория газов дает возможность связать объем V и давление p со средней квадратичной скоростью движения молекул:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{N_0}},$$

где u_1, u_2, u_3, u_n – скорости движения отдельных молекул; \bar{u} – средняя квадратичная скорость движения молекул; N_0 – число всех молекул. Если взять 1 моль газа, то

$$pV = \frac{1}{3} M \bar{u}^2 = RT$$

Выражая молярную массу M через массу отдельной молекулы газа m и число Авогадро N_A , можно написать:

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

В этом уравнении

$$\frac{m \bar{u}^2}{2} = E_k,$$

где E_k – кинетическая энергия 1 молекулы идеального газа. Учитывая это:

$$E_k = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} = \frac{3}{2} kT,$$

где k – газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле, и называется *постоянной Больцмана*. Для 1 моля газа уравнение имеет следующий вид:

$$E_k = \frac{3}{2} RT$$

В реальных газах параметры, вычисленные по приведенным выше уравнениям, дают значительные отклонения от экспериментальных данных. Это проявляется в том, что произведение $pV \neq \text{const}$ при постоянной температуре и объем 1 моля реального газа при нормальных условиях не равен 22,4 л.

Силы межмолекулярного притяжения вызывают уменьшение объема газа и действуют на него, как некоторое добавочное давление к внешнему давлению, которое называют *внутренним давлением*. Оно пропорционально квадрату плотности $p' = ad^2$, где a – величина, постоянная для данного газа. Поскольку плотность газа обратно пропорциональна его удельному объему $d = 1/V$, то $p' = a/V^2$. Кроме того, с возрастанием давления объем межмолекулярного пространства сильно уменьшается и необходимо учитывать объемы самих молекул. С учетом этих факторов для реальных газов в уравнении Менделеева-Клапейрона давление должно быть увеличено на некоторую величину a/V^2 и объем уменьшен на некоторую величину b . Величина b

примерно в четыре раза больше собственного объема молекул и называется *несжимаемым объемом*. Полученное таким образом уравнение состояния реальных газов называется *уравнением Ван-дер-Ваальса*:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT,$$

где a – коэффициент, учитывающий силы межмолекулярного притяжения; b – коэффициент, учитывающий объемы молекул. Параметры a и b зависят от природы газа и приводятся в справочной литературе.

2 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

2.1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика изучает взаимные превращения различных форм энергии.

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

Для успешного изучения вопросов, относящихся к химической термодинамике, необходимо уточнить некоторые понятия и термины.

Энергия – это мера способности тела совершать работу. Из всех форм энергии для характеристики химических процессов наиболее важна *внутренняя энергия* (U) системы. Она складывается из энергий движения молекул, атомов, электронов и ядер, энергии межмолекулярных взаимодействий, внутриядерной энергии и других. Поскольку в системе возможно присутствие и неизвестных науке видов энергии, то измерить абсолютное значение внутренней энергии невозможно. Несмотря на это значимость ее в химической термодинамике высокая, так как можно непосредственно измерить величину изменения внутренней энергии (ΔU) химических процессов:

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

где U_1 – внутренняя энергия начального состояния системы; U_2 – внутренняя энергия конечного состояния системы после завершения хи-

мического процесса. Величина ΔU измеряется в джоулях (Дж). Разрешено использование единицы измерения калория (кал).

$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж.}$$

Система – это тело или совокупность тел, находящиеся во взаимодействии, которые выделены фактически или мысленно из окружающей среды. Особенность систем, которые рассматривает химическая термодинамика, заключается в том, что они состоят из большого числа атомов или молекул. Законы химической термодинамики неприменимы к отдельным атомам или молекулам.

Системы бывают:

- *изолированные*, которые не обмениваются с окружающей средой ни энергией, ни веществом (например, закрытый термос);
- *закрытые*, которые обмениваются с окружающей средой энергией, но не обмениваются веществом (газ, находящийся в баллоне);
- *открытые*, обменивающиеся с окружающей средой и энергией, и веществом (любое биологическое тело).

Фазой называется однородная часть системы, отличающаяся от других частей по своим физико-химическим свойствам. *Гомогенная* система не имеет внутри себя поверхностей раздела, которые отделяют отдельные ее части (фазы) друг от друга (например, вода, раствор NaCl). Системы, имеющие внутри поверхности раздела фаз, называются *гетерогенными* (например, суспензия почвы в воде).

Параметры системы – физические величины, которые характеризуют состояние системы (объем, давление, концентрация, теплоемкость и т.д.). Параметры, которые можно непосредственно измерить с помощью приборов, называются *основными* (температура, давление и другие). Другие параметры, которые выражаются через основные, называются *функциями состояния* (внутренняя энергия, энтропия и т.д.).

Процесс – изменение одного или нескольких параметров системы. Процессы бывают:

- *изотермические*, протекающие при постоянной температуре ($T = \text{const}$);
- *изобарические*, которые происходят при постоянном давлении ($p = \text{const}$);
- *изохорические*, идущие при постоянном объеме ($V = \text{const}$);

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

– *политропические*, характеризующиеся постоянной теплоемкостью ($pV^n = \text{const}$).

В биологических объектах поддерживается относительно постоянная температура, и процессы протекают при небольших колебаниях давления. Поэтому идущие в них процессы могут быть охарактеризованы как *изобарно-изотермические* процессы. Следовательно, для описания процессов, протекающих в биологических объектах, можно использовать закономерности, полученные для изобарно-изотермических процессов.

В технологических процессах перерабатывающей промышленности сельскохозяйственной продукции возможны любые сочетания приведенных выше процессов. Например, процессы, проводимые в автоклавах при определенном температурном режиме, будут описываться закономерностями и параметрами изохорно-изотермических процессов.

Термодинамика строится на основе трех фундаментальных принципов – *начал термодинамики*, которые являются обобщением многочисленных наблюдений и результатов экспериментов. Химическая термодинамика использует начала и законы термодинамики для изучения химических и физико-химических процессов.

2.2 ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики представляет собой количественную формулировку закона 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 первый закон термодинамики в математической форме, ему придают следующую формулировку:

при всяком процессе изменение внутренней энергии системы равно разности между количеством сообщенной системе теплоты и количеством работы, совершенной системой.

$$\Delta U = Q - A,$$

где ΔU – изменение внутренней энергии системы; Q – теплота, сообщенная системе; A – работа, совершенная системой.

Из приведенного уравнения следует, что если в условиях *изобарного процесса* работа совершается только против внешнего давления, то

$$A = p \Delta V,$$

где p – давление системы; ΔV – изменение объема системы. Поэтому для *изобарных процессов* математическое выражение первого закона термодинамики имеет следующий вид:

$$\Delta U = Q - p \Delta V$$

Тогда

$$Q = \Delta U + p \Delta V$$

или

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$$

$$Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Поскольку количество теплоты Q , полученное системой равно разности *теплосодержаний* конечного и исходного состояний, то соотношение $(U + pV)$ имеет смысл *теплосодержания* системы

$$H = U + pV$$

Параметр H называли *энтальпией*. *Энтальпия* (от греч. *enthalpo* – нагреваю) – *функция состояния системы, которая отражает меру накопленной энергии в ней при данных условиях*. Из последнего выражения следует, что энтальпия системы складывается из его внутренней энергии и объемной энергии (pV). Для твердых и жидких систем $H \approx U$. Но для газообразных систем необходимо учитывать объемную энергию и поэтому $H > U$.

Как нельзя определить абсолютную величину U , так нельзя измерить и абсолютную величину H . Однако этот факт ничуть не умаляет значимость понятия энтальпии, так как для процессов, протекающих в различных системах, можно определить величину ΔH :

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

где ΔH – изменение *энтальпии* системы. Отсюда следует, что величина ΔH имеет смысл теплового эффекта изобарного процесса.

2.2.1 ТЕРМОХИМИЯ

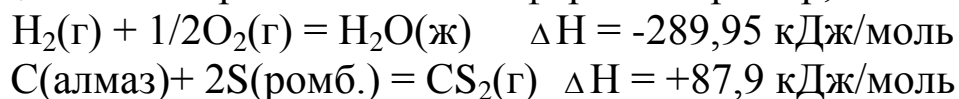
Любые химические реакции, а также некоторые физические превращения веществ (плавление, испарение, конденсация, полиморфные превращения и другие) сопровождаются выделением или поглощением тепла, что является результатом изменения энтальпии (теплосодержания) системы. Количество выделяющейся или поглощающейся при этом теплоты называется *тепловым эффектом* процесса.

Раздел физической химии и 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 называется термохимией. Термохимия также изучает теплоемкости веществ и зависимость их от температуры.

Экзотермическими называются процессы, которые протекают с выделением тепла. В экзотермических процессах величина энтальпия системы уменьшается, т.е. $\Delta H < 0$.

Эндотермическими называются процессы, которые протекают с поглощением тепла. Для них $\Delta H > 0$, т.е. энтальпия системы возрастает.

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



С целью облегчения математических расчетов в термохимических уравнениях допускается использование дробных стехиометрических коэффициентов.

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

Теплота образования ($\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$) - это количество выделяющейся или поглощающейся теплоты при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ при стандартных условиях ($T = 298\text{К}$, или

25°C, и $p = 101,325$ кПа, или 1 атм). $\Delta H_{обр}^o = 0$ для всех простых веществ. Среди соединений одного и того же класса соблюдается следующая зависимость:

по отношению к нагреванию более устойчиво то соединение, энтальпия образования которого имеет более отрицательное значение.

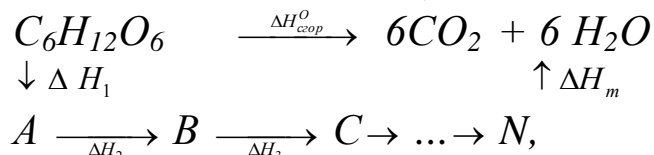
Теплота сгорания ($\Delta H_{сгор}^o$) – это количество выделяющейся теплоты при полном окислении 1 моля простого или сложного вещества при стандартных условиях.

Параметры $\Delta H_{обр}^o$ и $\Delta H_{сгор}^o$ веществ можно найти в справочниках.

На основе многочисленных экспериментальных исследований русским ученым Г.И.Гессом был открыт основной закон термохимии (закон Гесса):

тепловой эффект химической реакции не зависит от пути перехода (промежуточных реакций), а зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов.

Например, теплота сгорания глюкозы в токе кислорода $\Delta H_{сгор}^o = -2818$ кДж/моль. Согласно закону Гесса такое же значение будет иметь тепловой эффект превращения глюкозы до CO_2 и H_2O в организме животного и человека, то есть:



где $A, B, C \dots N$ – промежуточные продукты превращения глюкозы в организме; $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3 \dots \Delta H_n$ – тепловые эффекты отдельных стадий превращения глюкозы в организме. Для данной схемы реакций

$$\Delta H_{сгор}^o = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \dots + \Delta H_n$$

Из закона Гесса вытекают следующие важные следствия:

1. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ с учетом количества молей всех компонентов

$$\Delta H_p = \sum (n_i \Delta H_{обр}^o)_{прод} - \sum (n_j \Delta H_{обр}^o)_{исход.},$$

где ΔH_p - тепловой эффект реакции; n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов реакции и исходных реагентов.

2. Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных реагентов минус сумма теплот сгорания продуктов реакции с учетом количества молей всех компонентов

$$\Delta H_p = \sum (n_j \Delta H_{\text{сгор}}^O)_{\text{исход.}} - \sum (n_i \Delta H_{\text{сгор}}^O)_{\text{прод}}$$

Используя закон Гесса и его следствия можно теоретически рассчитывать тепловые эффекты химических реакций.

2.3 ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики не позволяет судить о направлении протекания химических реакций. Оно лишь констатирует неуничтожимость и эквивалентность различных форм энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Второе начало термодинамики определяет направление протекания энергии, то есть указывает, какой процесс может протекать самопроизвольно (без сообщения энергии извне) при данных условиях (температуре, давлении, концентрации и др.). Например, опыт показывает, что теплота самопроизвольно переходит от более нагретого тела к менее нагретому, диффузия идет из области более высокой концентрации к более низкой, электричество передается от тела с более высоким потенциалом к телу с более низким потенциалом и другие. На основе многочисленных наблюдений за подобными процессами сформулировано второе начало термодинамики:

в изолированных системах самопроизвольно протекают только те процессы, при которых энергия переходит от более высокого уровня на более низкий уровень.

Таким образом, пределом, до которого протекает процесс, является состояние равновесия, которое характеризуется выравниванием уровней энергии и параметров системы - температуры, давления, концентрации и другие. Отсюда следует, что энтальпия системы полностью не может быть превращена в работу. Например, цинково-

марганцевый химический источник тока (элемент Лекланше) может отдать часть энтальпии в виде электрической энергии. Но после этого в нем еще остается другая часть энтальпии, которую при данных условиях невозможно превратить в электрическую энергию. Поэтому энтальпию системы можно представить в виде двух слагаемых:

$$H = G + TS,$$

где H – энтальпия системы; G – полезная часть энтальпии, способная производить работу, называемая *свободной энергией системы*; TS – непроизводительная часть энтальпии, которая не превращается в работу при данной температуре и называется *связанной энергией*, T – температура системы; S – *мера связанной энергии, называемая энтропией*.

В приведенной выше форме записи энтропию можно рассматривать как связанную энергию системы, приходящуюся на изменение ее температуры на 1° . Но так как количество связанной энергии системы определяется хаотическим движением ее частиц, то энтропию можно еще характеризовать как *меру беспорядка в данной системе*.

Энтальпия (H), свободная энергия (G) и энтропия (S) являются функциями состояния системы. Подобно энтальпии абсолютную величину свободной энергии системы определить невозможно. Но можно определить величину изменения свободной энергии (ΔG) для процессов:

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

В отличие от термодинамических функций H и G , абсолютную величину энтропии веществ можно определить по *уравнению Больцмана*. Для 1 моля вещества уравнение имеет следующий вид:

$$S = R \ln W,$$

где W – вероятность состояния системы, R – универсальная газовая постоянная.

В стандартных условиях для различных веществ величина S^0 лежит в интервале 2 ... 700 Дж/(моль·К) и приводится в справочной литературе для 1 моля вещества. В ряду однотипных соединений в зависимости от агрегатного состояния наблюдается следующая закономерность изменения энтропии $S_{газ}^0 > S_{жидкость}^0 > S_{твердое}^0$. Значение S^0 также зависит от сложности состава молекулы. Например, для газо-

образного кислорода это значение составляет 205,04 Дж/(моль·К), а для твердого кристаллогидрата $Al(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – 681 Дж/(моль·К).

Зная параметры S^0 компонентов реакционной системы можно вычислить изменение ее энтропии ΔS_p при протекании химической реакции по следующей формуле:

$$\Delta S_p = \sum (n_j S_j^0)_{\text{прод}} - \sum (n_i S_i^0)_{\text{исход}},$$

где S_i^0 и S_j^0 – соответственно, абсолютные энтропии исходных реагентов и продуктов реакции; n_i и n_j – стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов в уравнении реакции.

2.3.1 НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Самопроизвольные процессы, протекающие в природе, имеют две движущие силы: первая – стремление системы перейти в состояние с наименьшей энергией путем выделения тепла (экзотермический процесс и $\Delta H_p < 0$); вторая – стремление системы перейти в наиболее вероятное состояние с максимально возможным в данных условиях степенью беспорядка, то есть увеличить энтропию системы ($\Delta S_p > 0$).

В реальных процессах одновременно происходит как изменение запаса энергии системы, так и степени беспорядка. Поэтому для определения направления процессов, протекающих при постоянном давлении и температуре, используют величину изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG_p , так как он является функцией, зависящей от ΔH_p и ΔS_p :

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T \Delta S_p$$

Величину ΔG_p в стандартных условиях можно вычислить двумя способами:

1. По справочным данным $\Delta H_{обр}^0$ компонентов определяют величину ΔH_p , а по данным S^0 компонентов – величину ΔS_p . Затем по формуле

$$\Delta G_p = \Delta H_p - T \Delta S$$

вычисляют значение ΔG_p при 298 К. По этому методу можно определить ΔG_p и при любой другой температуре.

2. По справочным данным $\Delta G_{обр}^0$ компонентов вычисляют ΔG_p :

$$\Delta G_p = \sum (n_j \Delta G_j^0)_{прод} - \sum (n_i \Delta G_i^0)_{исход}$$

где ΔG_i^0 и ΔG_j^0 - соответственно свободные энергии образования исходных реагентов и продуктов реакции; n_i и n_j - стехиометрические коэффициенты соответствующих компонентов.

Выше было отмечено, что совершение системой полезной работы происходит за счет снижения запаса свободной энергии ($\Delta G < 0$). Поэтому для самопроизвольно протекающих процессов $\Delta G < 0$. Отсюда следует, что критерием определения направления химических реакций является знак величины ΔG_p (таблица 1). Например, для реакции $mA + nB \rightleftharpoons gD$ возможны следующие варианты:

$\Delta G_p < 0$ - самопроизвольно идет прямая реакция, то есть реагенты A и B образуют продукт D .

$\Delta G_p > 0$ - прямая реакция в данных условиях невозможна; самопроизвольно происходит разложение вещества D на вещества A и B .

$\Delta G_p = 0$ - реакционная система находится в состоянии равновесия, то есть одновременно происходит как прямая, так и обратная реакция и скорости у них одинаковы. Поэтому концентрации компонентов в системе со временем остаются постоянными.

Таблица 1 Направление химических реакций различных типов при разных значениях изменения функций состояния системы

ΔH_p	ΔS_p	ΔG_p	Результат
-	+	-	Процесс идет самопроизвольно
+	-	+	Процесс несамопроизвольный
-	-	\pm	Процесс самопроизвольный при низких температурах
+	+	\pm	Процесс самопроизвольный при высоких температурах

2.4 ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

М.Планк (1912 г.) сформулировал недоказуемое положение, не вытекающее из первых двух законов термодинамики, которое впоследствии было названо *постулатом Планка или третьим началом термодинамики*. Наиболее широкая формулировка его утверждает следующее:

любое вещество имеет определенную положительную энтропию, но при абсолютном нуле энтропия может стать равной нулю, и она равна нулю для чистых, совершенных кристаллических веществ.

Математическое выражение третьего начала термодинамики имеет следующий вид:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Физический смысл третьего начала термодинамики выяснен методами квантовой статистической физики. Действительно, абсолютный нуль означает отсутствие всякого движения в кристаллической решетке и что составляющие ее частицы имеют единственно возможное состояние в пространстве, то есть $W = 1$. Согласно уравнению Больцмана (раздел 2.4.) это дает значение $S = 0$, так как $\ln 1 = 0$

Исторически считается, что третье начало термодинамики сформулировано впервые В.Нернстом (1906 г.) как *тепловая теорема Нернста*, в которой установлено, что *изменение энтропии многих химических реакций вблизи абсолютного нуля пренебрежимо мало*:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$$

Но эту формулировку необходимо рассматривать только как частный случай постулата Планка.

3 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Химическая кинетика – это раздел физической химии, который изучает влияние условий на скорость химических реакций, а также механизмы реакций. Она является научной основой создания новых химических и совершенствования существующих процессов химической технологии. Методы химической кинетики используются при

моделировании природных и технологических процессов, в биологии и в других областях естествознания.

3.1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Скорость реакции – это изменение концентрации одного из исходных реагентов или одного из продуктов реакции в единицу времени. Для реакций, протекающих в растворах, концентрацию веществ выражают в единицах моль/л (молярная концентрация), а время – в секундах. Следовательно, единицей измерения скорости химической реакции является моль/(л·с).

В газовых реакционных системах вместо концентрации компонентов используют их парциальные давления. *Парциальное давление* равно тому газовому давлению идеального газа, которым он обладал бы, если бы занимал тот же объем, что и смесь идеальных газов, и имел ту же температуру. Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех находящихся в ней газов.

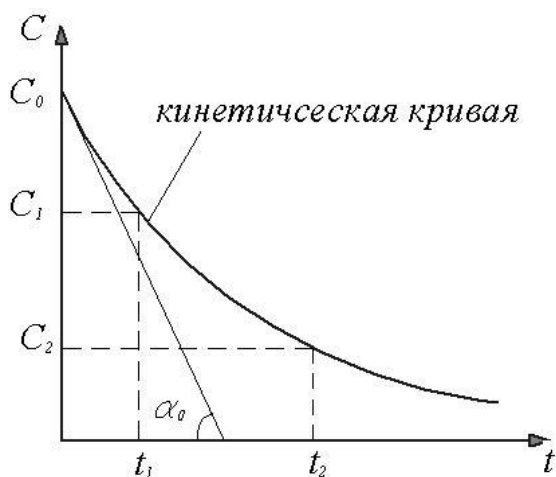


Рисунок 1 Изменение концентрации реагента в процессе его химического превращения.

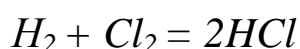
Из рисунка 1 следует, что в интервале времени t_1 и t_2 концентрация исходного реагента убывает от C_1 до C_2 . Следовательно, средняя скорость реакции в этом интервале составляет:

$$\bar{v} = -\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta C}{\Delta t}$$

Так как $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{dC}{dt}$ и поэтому $v_{\text{ист}} = -\frac{dC}{dt}$, то есть *истинная скорость* химической реакции есть первая производная концентрации по времени.

Следовательно, скорость реакции можно определить графическим методом как тангенс угла касательной к кинетической кривой. Например, на рисунке 1 начальная скорость реакции определяется как $v_0 = \text{tg } \alpha_0$.

Механизм реакции — это совокупность элементарных стадий, из которых состоит суммарная химическая реакция. Например, для реакции



механизм состоит из следующих элементарных стадий:

- а) $\text{Cl}_2 + h\nu = 2\text{Cl}\cdot$
- б) $\text{H}_2 + \text{Cl}\cdot = \text{HCl} + \text{H}\cdot$
- в) $\text{Cl}_2 + \text{H}\cdot = \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$ и т.д.

Элементарные стадии химических реакций различаются *молекулярностью*:

мономолекулярные — в элементарной стадии претерпевает превращение одна частица (стадия а));

бимолекулярные — превращение происходит в результате столкновения двух частиц (стадии б) и в));

тримолекулярные — в одновременном столкновении и превращении участвуют три частицы.

Вероятность одновременного эффективного столкновения в элементарной стадии четырех частиц практически равна нулю. Поэтому молекулярность реакций ограничивается приведенными выше тремя типами.

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

Скорость реакции зависит от многих факторов — от природы и концентрации реагентов, температуры, катализатора, интенсивности

облучения, степени раздробления реагентов и другие. Наиболее хорошо изучены закономерности влияния концентрации и температуры.

3.2 ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Зависимость скорости реакции от концентрации устанавливает *закон действия масс*, который был впервые сформулирован в 1867 году К.Гульдбергом и П.Вааге. Он представляет одно из важнейших обобщений, имевших весьма большое значение для превращения химии в точную науку.

Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагентов, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам соответствующих веществ в уравнении реакции.

Для реакции $mA + nB \rightarrow qD$ приведенный выше закон можно записать математически в виде *кинетического уравнения* реакции:

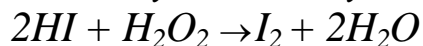
$$-\frac{dC}{dt} = kC_A^m C_B^n,$$

где C_A и C_B – молярные концентрации веществ A и B соответственно; m – порядок реакции по веществу A ; n – порядок реакции по веществу B ; k – константа скорости реакции. Сумма $(m + n)$ называется *общим порядком реакции* или просто *порядком реакции*.

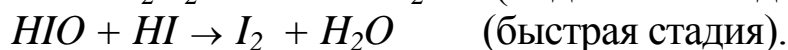
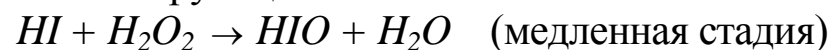
Константа скорости реакции является более фундаментальной величиной, чем скорость реакции. Поэтому ее используют для сравнения скоростей различных реакций при идентичных условиях. Это связано с тем, что в понятии константы скорости реакции исключается влияние концентрации, так как $k = v$ при $C_A = C_B = 1$ моль/л.

Константа скорости реакции — это скорость реакции при единичной концентрации реагирующих веществ.

Очень часто сумма стехиометрических коэффициентов реагентов 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. Однако полученные экспериментальные данные показывают, что она описывается кинетическим уравнением второго порядка. Тщательное изучение механизма показало, что эта реакция протекает в две стадии, из которых первая является лимитирующей:



Именно первая бимолекулярная медленная стадия, скорость которой описывается кинетическим уравнением второго порядка, определяет скорость всей реакции.

Для экспериментального определения значения константы скорости реакции производят интегрирование дифференциального уравнения скорости реакции (таблица 2). Построив линейную зависимость в соответствующих координатах, по наклону находят значение константы скорости.

Таблица 2 Экспериментальное определение константы скорости реакции разного порядка

Порядок	Кинетическое уравнение	Линейная зависимость	Наклон	Размерность k
0	$kt = [\text{Продукт}]$	$[\text{Продукт}] = f(t)$	k	$\frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$
1	$kt = \ln \frac{C_0}{C_t}$	$\ln \frac{C_0}{C_t} = f(t)$	k	с^{-1}
		$\ln C_t = f(t)$	$-k$	с^{-1}
		$\lg C_t = f(t)$	$-k/2,3$	с^{-1}
2	$kt = \frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}$	$\frac{1}{C_t} = f(t)$	k	$\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$

Примечание: C_0 – начальная концентрация реагента; C_t – концентрация реагента к моменту времени t после начала реакции. Для всех трех типов реакций рассмотрены частные случаи, когда происходит превращение только одного вида вещества.

3.3 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Скорость большинства химических реакций с увеличением температуры возрастает. Наиболее простое соотношение между температурой и скоростью реакции определяется *правилом Вант-Гоффа*:

при повышении температуры на 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2...4 раза.

Математическая форма записи данного правила:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где v_1 и v_2 – скорости реакции при температурах t_1^0 и t_2^0 ; γ – *температурный коэффициент* реакции (*коэффициент Вант-Гоффа*).

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

$$k = A e^{-\frac{\Delta E}{RT}},$$

где k – константа скорости реакции при температуре T ; R – универсальная газовая постоянная ($R=8,31$ Дж/(град·моль); A – предэкспоненциальный множитель; ΔE – *энергия активации реакции*.

Физический смысл параметров A и ΔE выясняется при рассмотрении *теории активации С.Аррениуса*. Согласно этой теории в бимолекулярном химическом процессе не каждое столкновение молекул приводит к образованию продукта. Реакция происходит только при столкновении так называемых *активных молекул*, энергия которых превышает некоторое минимальное значение E^* (рис.2). Число активных молекул N^* , имеющих энергию $E \geq E^*$, определяется *уравнением Максвелла-Больцмана*:

$$N^* = N_0 e^{-\frac{E^*}{RT}},$$

где N^* – число активных молекул; N_0 – общее число молекул в системе; E^* – минимальный уровень энергии активных молекул; R – универсальная газовая постоянная; T – температура системы.

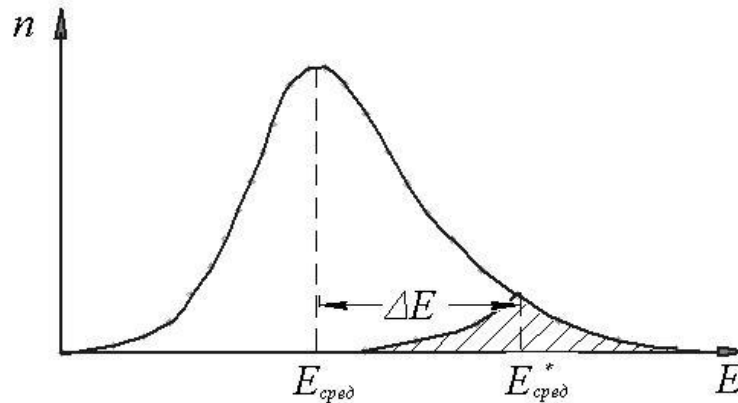


Рисунок 2 Распределение молекул системы по энергиям

Каждая активная молекула, сталкиваясь с неактивной молекулой, имеющей достаточной энергии для образования переходного состояния, может дать продукт реакции. Поэтому количество молекул, участвующих в химическом превращении N_{xn} , будет в два раза больше, то есть $N_{xn} = 2N^*$ или

$$N_{xn} = 2N_0 e^{-\frac{E^*}{RT}}.$$

Число молекул N_{cp} , имеющих энергию $E \geq E_{cp}$ (рисунок 2), определяется аналогичным соотношением:

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

где E_{cp} — средняя энергия всех молекул системы. Если принять $N_0 = 2N_{cp}$, получается выражение:

$$N_0 = 2N_0 e^{-\frac{E_{cp}}{RT}}.$$

Долю химически превращенных молекул N_{xn} от общего количества молекул в системе N_0 находят, почленно поделив два полученных уравнения по отношению друг к другу:

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

или

$$N_{xn} = N_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}},$$

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

Деление обеих частей последнего уравнения на произведение $N_A V t$ дает

$$v = v_{max} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$$

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 в том случае, если каждое столкновение молекул является результативным, то есть дает продукт реакции.

Сопоставление уравнения Аррениуса и последнего уравнения 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 молекул $10^{12} \dots 10^{17} \text{ с}^{-1}$, а для бимолекулярных реакций – $10^3 \dots 10^{10} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$

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

Обычно его относят на 1 моль одного из реагентов или на 1 моль одного из продуктов реакции. Для различных реакций она меняется примерно в пределах $40 \dots 300 \text{ кДж}/\text{моль}$.

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

$$\Delta E = \frac{2,3R(\lg k_2 - \lg k_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Если известны энергия активации и константа скорости реакции при одной температуре, то используя это уравнение, расчетным путем можно определить константу скорости данной реакции при любой другой температуре.

Для наглядного изображения изменения энергетических параметров системы по ходу реакции пользуются так называемой *энергетической диаграммой химической реакции* (рисунок 3). На этих диаграммах по оси абсцисс отложена условная координата, которая названа *путь реакции*.

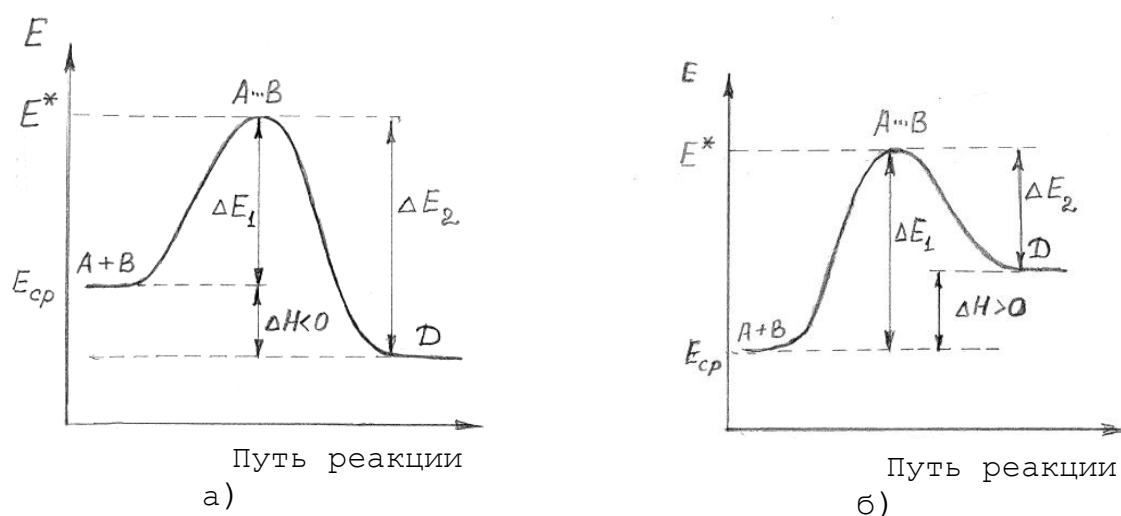


Рисунок 3 Энергетическая диаграмма экзотермической реакции (а) и эндотермической реакции (б)

Он имеет определенный физический смысл для каждой конкретной реакции. Упрощенно можно представить, что для реакции $A + B \rightleftharpoons D$ в начальном участке оси абсцисс находятся исходные реагенты (A и B), в середине – переходное состояние $A...B$, образованное в момент столкновения, и в конце – продукт реакции D . Тогда ΔE_1 имеет смысл энергии активации прямой реакции, а ΔE_2 – энергии активации обратной реакции. Разность между уровнями энергий продукта D и исходных реагентов дает тепловой эффект реакции ΔH_p . Как видно из рисунка 3а, для данной реакции $\Delta H_p < 0$, то есть энергетическая диаграмма такого вида характерна для экзотермических реакций. На рисунке 3б приведена энергетическая диаграмма для эндотермической реакции $\Delta H_p > 0$.

3.4 КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Одним из наиболее распространенных методов 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.

Изменение скорости реакции в присутствии катализаторов называется *катализом*, а сами реакции – *каталитическими реакциями*.

Существует два подхода к классификации каталитических реакций.

1. По наличию границы раздела фаз различают:

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

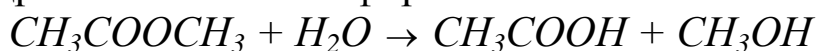
– *гетерогенный катализ*, когда катализатор и реагирующие вещества с продуктами реакции находятся в различных фазах; часто катализатор образует твердую фазу, а реагенты и продукты находятся в жидкой фазе или в газовой фазе.

2. По характеру изменения скорости реакции бывает:

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

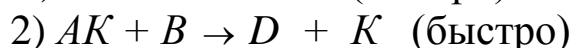
– *отрицательный катализ (ингибирование)*, при котором катализатор (*ингибитор*) замедляет скорость реакции;

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



образующаяся в результате реакции уксусная кислоты отщепляет ион водорода, который начинает играть роль катализатора реакции гидролиза. Поэтому сначала медленно протекающая реакция со временем имеет все более увеличивающуюся скорость.

Для объяснения механизма каталитических реакций предложена *теория промежуточных соединений*. Согласно этой теории при положительном катализе катализатор (*K*) с большой скоростью образует с одним из реагентов промежуточное соединение, которое также быстро взаимодействует со вторым реагентом:



Из рисунка 4а видно, что энергия активации некаталитического процесса намного больше, чем энергии активации первой и второй стадий каталитического превращения. Таким образом, при положительном катализе *роль катализатора заключается в снижении энергии активации реакции*.

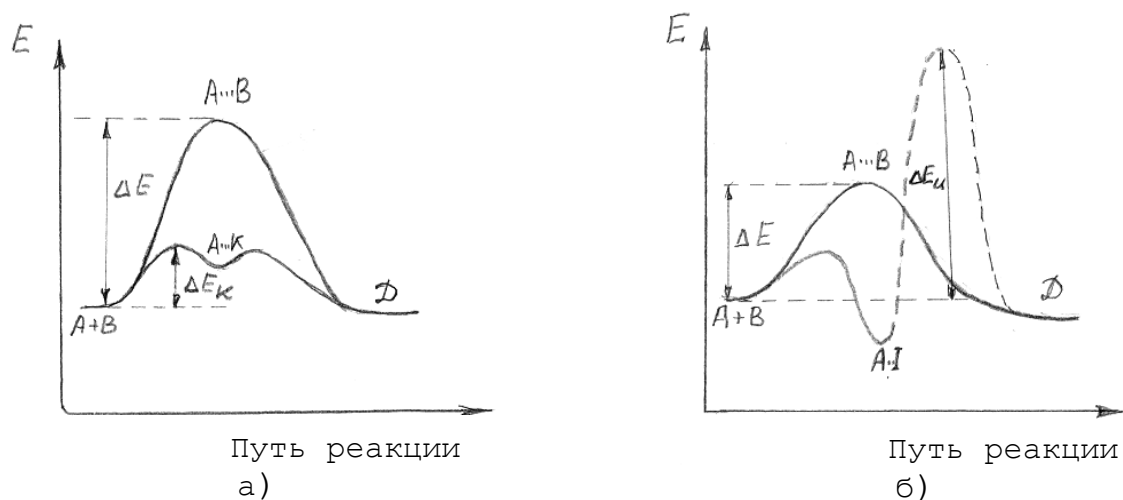
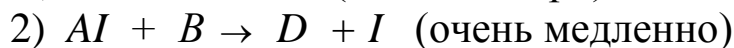


Рисунок 4 Энергетические диаграммы каталитической реакции (а) и ингибированной реакции (б)

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



Из рисунка 4б видно, что первая стадия ингибирования по сравнению с неингибированным процессом имеет более низкую энергию активации и протекает очень быстро. В то же время энергия активации второй стадии ингибирования намного больше, чем неингибированной реакции. Таким образом, в ингибированных реакциях роль ингибитора заключается в увеличении энергии активации реакции.

3.5 ОСОБЕННОСТИ ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА

Ферменты (от лат. *fermentum* – закваска) – биологические катализаторы, присутствующие во всех биологических системах. Они осуществляют превращения веществ в организме, тем самым направляя и регулируя в нем обмен веществ. Ферменты находят широкое применение в пищевой и легкой промышленности. По химической

природе ферменты 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 в основе 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 (рисунок 5).

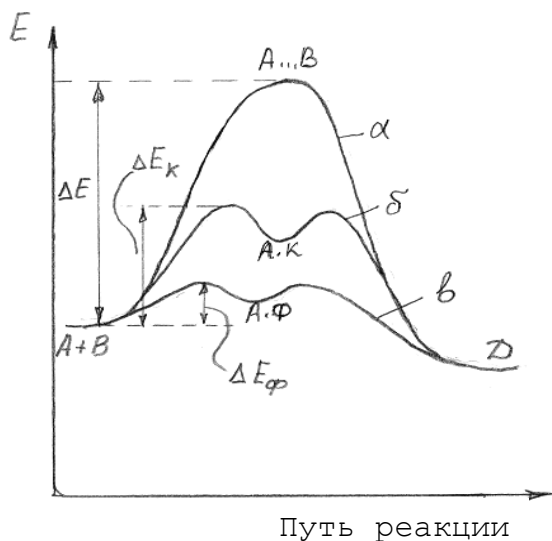


Рисунок 5. Энергетические диаграммы некаталитической (а), каталитической (б) и ферментативной (в) реакции.

2. Большинство ферментов отличаются *специфичностью действия*, так что практически каждая реакция превращения реагирующего вещества (*субстрата*) в продукт осуществляется специальным ферментом. 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 изме-

няются таким образом, чтобы стало возможным строгое пространственное соответствие.

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 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 наиболее слабых химических связей, то есть к разрушению молекулы фермента.

4. 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. Механизм регуляции представляет сложную систему, с помощью которого 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.

Механизм ферментативных реакций аналогичен механизму реакций, катализируемых химическими катализаторами:



то есть сначала очень быстро образуется ферментсубстратный комплекс ES , который может обратно диссоциировать на субстрат S и фермент E , но и равным образом медленно превращаться в продукт реакции P . При постоянстве концентрации фермента зависимость начальной скорости превращения субстрата v_0 от его начальной концентрации $[S]$ описывается кинетическим уравнением Михаэлиса-Ментен:

$$v_0 = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]},$$

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

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

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

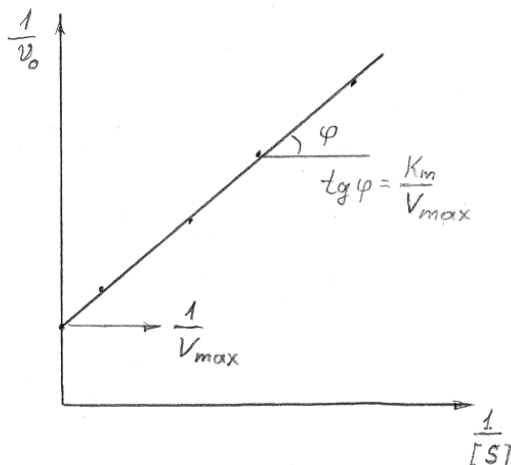


Рисунок 6 Определение параметров K_m и V_{\max} уравнения Лайнуивера-Берка.

На рисунке 6 показана методика определения параметров K_m и V_{\max} . V_{\max} – это максимальная начальная скорость реакции при данной концентрации фермента $[E]$ (рисунок 7). Молярная активность фермента (a_E) определяется соотношением:

$$a_E = \frac{V_{\max}}{[E]},$$

которое показывает количество молекул субстрата, превращаемого одной молекулой фермента за единицу времени. Например, для реакции $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3$, катализируемой ферментом крови карбо-

нат-дегидратазой $a_E = 36 \cdot 10^6$ моль CO_2 /(мин·моль E), то есть 1 молекула фермента за одну минуту катализирует превращение 36 млн. молекул CO_2 .

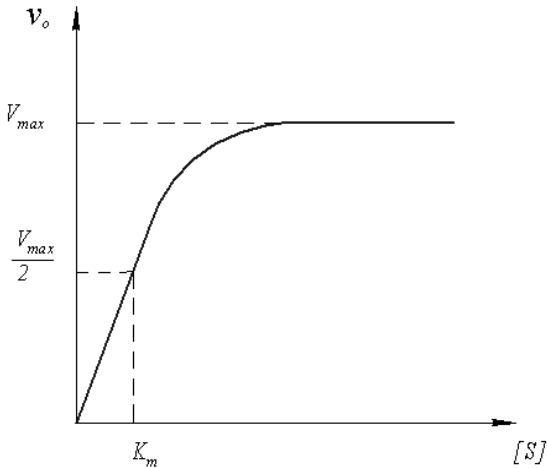
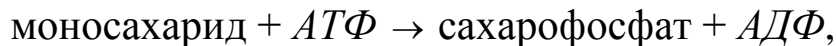


Рисунок 7 Зависимость начальной скорости ферментативной реакции от начальной концентрации субстрата

Параметр K_m имеет смысл количества субстрата, необходимого для связывания половины имеющегося фермента в фермент-субстратный комплекс и достижения половины максимальной скорости (рисунок 7). Поэтому K_m можно использовать для оценки специфичности действия определенного фермента по отношению к данному 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.

4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При достижении химически равновесного состояния число молекул веществ перестает меняться и остается постоянным 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) равновесие достигается как прямым, так и обратным течением реакции.

Рассмотрим энергетическую диаграмму химической реакции $A + B \rightleftharpoons D$ (рисунок 8). Для этой реакции:

$$k_{\text{пр}} = A_{\text{пр}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{\text{пр}}}{RT}}$$

$$k_{\text{обр}} = A_{\text{обр}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{\text{обр}}}{RT}}$$

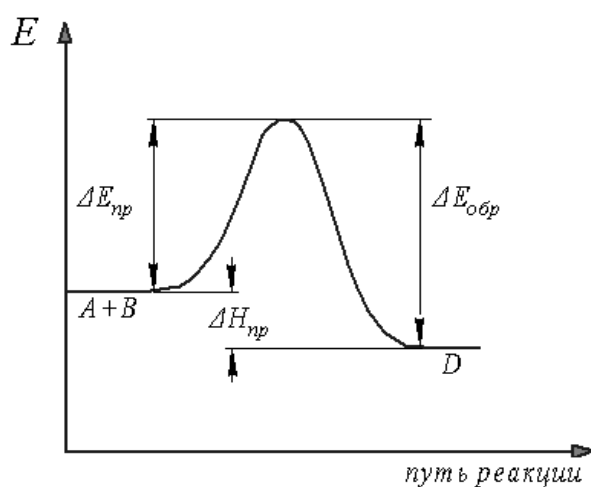


Рисунок 8 Энергетическая диаграмма обратимой химической реакции

Следовательно, при данной температуре прямая и обратная реакции имеют вполне определенные значения константы скорости. Поэтому в обратимых реакциях кинетические кривые имеют вид, приведенный на рисунке 9а. Из рисунка видно, что после достижения времени t_p концентрации компонентов остаются неизменными.

Согласно закону действия масс

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_A C_B$$

$$v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} C_D$$

Из рисунка 9б видно, что после достижения времени установления равновесия t_p достигается равенство скоростей $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$. Тогда

$$k_{\text{пр}} C_A C_B = k_{\text{обр}} C_D$$

$$K_c = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = \frac{C_D}{C_A \cdot C_B}$$

где $K_c = \frac{k_{пр}}{k_{обр}}$ - константа химического равновесия, определенная по равновесным концентрациям компонентов.

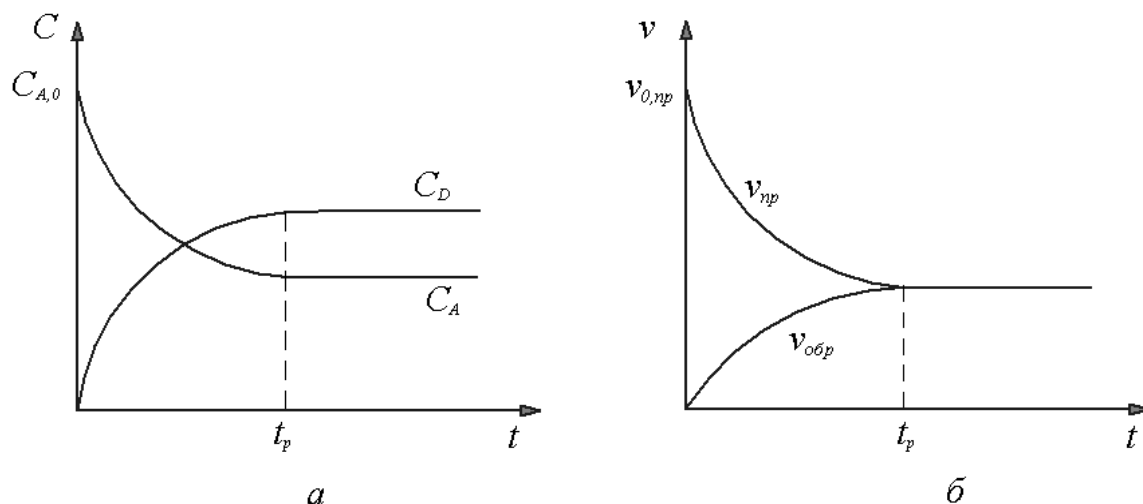
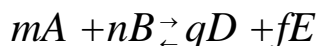


Рисунок 9 Кинетические кривые (а) и зависимости скорости прямой и обратной реакций от времени (б) для обратимой реакции

В общем случае для реакции



константа равновесия определяется выражением

$$K_c = \frac{c_D^q \cdot c_E^f}{c_A^m \cdot c_B^n}$$

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, определенную по парциальным давлениям компонентов в состоянии равновесия, находят как

$$K_p = \frac{p_D^q \cdot p_E^f}{p_A^m \cdot p_B^n}$$

Для идеальных газов $p_i = C_i RT$. Поэтому

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

где $\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}$ - изменение количество молей компонентов в ходе реакции.

Значения K_c и K_p зависят от температуры и от природы компонентов реакционной системы.

Из уравнений Аррениуса для прямой и обратной реакции следует:

$$\ln k_{np} = \ln A_{np} - \frac{\Delta E_{np}}{RT} \quad \text{и} \quad \ln k_{обp} = \ln A_{обp} - \frac{\Delta E_{обp}}{RT}$$

Откуда

$$\ln \frac{k_{np}}{k_{обp}} = \ln \frac{A_{np}}{A_{обp}} - \frac{\Delta E_{np} - \Delta E_{обp}}{RT}$$

Так как $\Delta E_{np} - \Delta E_{обp} = \Delta H_{np}$, то

$$\ln K_p = \ln \frac{A_{np}}{A_{обp}} - \frac{\Delta H_{np}}{RT}$$

где ΔH_{np} – тепловой эффект прямой реакции.

Из полученного уравнения следует, что зависимость $K_p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет вид прямой линии и для нее $\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta H_{np}}{R}$ (рисунок 10), откуда следует $\Delta H_{np} = R \cdot \operatorname{tg} \alpha$.

Для определения ΔH_{np} аналитическим методом находят значение K_p при двух разных температурах и проводят вычисления по формуле

$$\Delta H_{np} = \frac{R \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

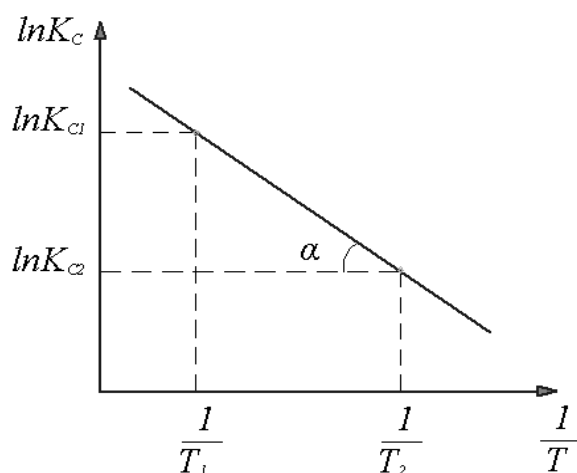


Рисунок 10 Определение теплового эффекта прямой эндотермической реакции ($\Delta H_{np} > 0$)

Последнее выражение называется интегральным уравнением *изобары химической реакции*. Она связывает константы равновесия при двух различных температурах и описывает равновесные системы, в которых при изменении температуры общее давление остается постоянным.

Если при изменении температуры объем системы сохраняется постоянным, как, например, при реакциях в растворах, то взаимосвязь параметров выражается через *изохору химической реакции*

$$\Delta U_{np} = \frac{R \ln \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

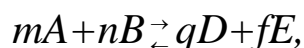
Обсуждая направление протекания химических реакций с точки зрения химической термодинамики было отмечено, что система находится в состоянии химического равновесия при условии $\Delta G = 0$. Исходя из этого положения получено уравнение *изотермы химической реакции*, которая позволяет определять знак ΔG и, соответственно, направление химической реакции при условии смешения компонентов реакционной системы в произвольных соотношениях:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_B^n}{p_A^m} - \ln K_p \right)$$

где p_A и p_B - произвольные парциальные давления компонентов, получаемые при их смешивании.

Аналогичное соотношение предложено и для системы, компоненты которой находятся в растворе.

Например, для реакции



равновесие которой устанавливается в жидкой фазе, уравнение изотермы химической реакции имеет следующий вид:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{x_D^q \cdot x_E^f}{x_A^m \cdot x_B^n} - \ln K_c \right)$$

где x_A, x_B, x_D, x_E - мольные доли компонентов в растворе, который получен путем смешения произвольного количества веществ A, B, D и E .

Смещение равновесия. Изменение температуры, концентрации, 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.

Но при этом 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 применения катализатора состояние равновесия достигается за более короткий промежуток времени. Во-вторых, в гетерогенных равновесных системах концентрации и парциальные давления нерастворимых и нелетучих твердых веществ не входят в выражение константы равновесия. Например, для реакции $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ константу равновесия определяют как $K_p = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$.

Влияние температуры. Уравнения *изохоры* и *изобары* позволяют предсказывать направление смещения равновесия при изменении температуры. Например, если система в равновесии и прямая реакция экзотермическая ($\Delta H_{np} < 0$), то при повышении температуры ($T_2 > T_1$) должно соблюдаться неравенство $K_{p,2} < K_{p,1}$. Это говорит о том, что в новом равновесном состоянии парциальное давление продуктов реакции будет меньше, то есть реакция смещается влево.

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 *изотермы* 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 изотермы соот-

ветствуют равновесным значениям и $\frac{x_D^g \cdot x_E^f}{x_A^m \cdot x_B^n} = K_c$. Если из системы вывести часть продуктов реакции, то возникает неравновесное состояние с соотношением параметров $\frac{x_D^g \cdot x_E^f}{x_A^m \cdot x_B^n} < K_c$ и, соответственно, $\Delta G < 0$. Последнее неравенство является термодинамическим условием самопроизвольного протекания прямой реакции. 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. Пусть дана равновесная газофазная система $mA \rightleftharpoons nB$, для которой $n > m$, то есть прямая реакция идет с увеличением числа молекул.

Согласно закону Дальтона, $p_A = p \cdot y_A$ и $p_B = p \cdot y_B$, где p - общее давление в системе; p_A, p_B – парциальные давления компонентов; y_A, y_B – мольные доли компонентов в газовой фазе. Тогда уравнение изотермы принимает следующий вид

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{(py_B)^n}{(py_A)^m} - \ln K_p \right)$$

или

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{y_B^n}{y_A^m} \cdot p^{(n-m)} - \ln K_p \right) \quad (4.16)$$

Если при давлении p_1 система находится в равновесии, то

$$\ln \frac{y_B^n}{y_A^m} \cdot p_1^{(n-m)} = \ln K_p.$$

Повышение давления до p_2 выводит систему из равновесия. Так как $(n-m) > 0$, то возникает следующее соотношение параметров системы

$$\ln \frac{y_B^n}{y_A^m} \cdot p_2^{(n-m)} > \ln K_p \text{ и } \Delta G > 0.$$

Это термодинамическое условие протекания обратной реакции. Следовательно, при повышении давления новое равновесное состояние возникнет в результате обратного превращения продукта B в исходное соединение A , в результате чего уменьшается общее число молекул в системе.

Обобщая полученный результат можно сделать следующие выводы:

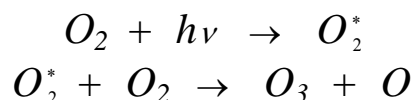
- повышение общего давления системы смещает равновесие в сторону той реакции, которая идет с уменьшением числа молекул;
- понижение общего давления системы приводит к смещению равновесия в сторону той реакции, которая протекает с увеличением числа молекул.

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 ФОТОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химические реакции, протекающие под воздействием светового излучения, называются *фотохимическими реакциями*. К наиболее важным фотохимическим реакциям относятся реакции образования озона из молекулярного кислорода под действием ультрафиолетовой радиации Солнца:



Образующийся при этом озон O_3 поглощает ультрафиолетовые лучи в области 250-260 нм, которые губительно действуют на живые организмы. К другой важной фотохимической реакции относится фотосинтез, в результате которого происходит поглощение растениями углекислого газа из атмосферы и выделение кислорода. Фотохи-

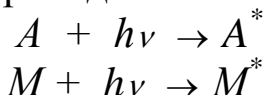
мическое разложение бромида серебра лежит в основе фотографического процесса.

Энергия фотона (кванта излучения) (E) определяется соотношением

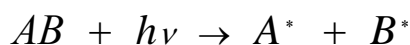
$$E = h\nu,$$

где h – постоянная Планка ($h \approx 6,626 \times 10^{-34}$ Дж·с); ν – частота излучения, с^{-1} . Длина волны видимого света, инфракрасных и ультрафиолетовых лучей лежит в интервале от 100 нм до 1000 нм, а энергия их – от 120 кДж/моль до 1200 кДж/моль. Квант излучения поглощается одним единственным электроном атома в молекуле, вследствие чего этот электрон переходит на более высокий энергетический уровень. В результате возможны три различных последствия поглощения энергии в виде излучения:

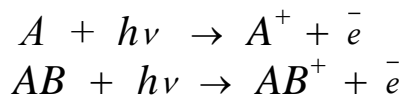
1. Атом или молекула переходят в возбужденное состояние:



2. Диссоциация молекулы с образованием атомов или свободных радикалов:



3. Образование простых или молекулярных ионов путем отрыва одного электрона:



Все эти процессы подчиняются следующим законам.

1. Фотохимические реакции могут быть вызваны только той частью падающего излучения, которая поглощается реагирующей системой (*закон Гротгуса - Дрепера*).

2. Каждый поглощенный квант излучения вызывает превращение только одной молекулы (*закон Эйнштейна - Штарка*).

3. Количество образующегося в результате фотохимической реакции продукта пропорционально интенсивности поглощенного излучения и времени облучения (*закон Вант-Гоффа*).

Последний закон можно представить в математической форме:

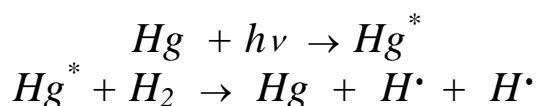
$$m = k\omega t,$$

где m – масса фотохимически превращенного вещества, г; ω – мощность поглощенного излучения, т.е. количество энергии, которое пе-

реносит световой поток через единицу площади в единицу времени, Дж/с; t – время облучения, с.; k – константа скорости реакции., г/Дж.

При опытной проверке 1-го и 2-го законов иногда наблюдается кажущееся несоответствие. *Во-первых*, число поглощенных квантов бывает не равно числу прореагировавших молекул вещества, т.е. как бы нарушается закон Эйнштейна-Штарка. Поэтому для характеристики фотохимических процессов введено понятие *квантового выхода* γ , который равен отношению числа действительно прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов. Величина γ меняется в интервале от 10^{-3} до 10^6 . При $\gamma < 1$ поглощенная световая энергия частично расходуется на побочные процессы, такие как передача энергии на другие молекулы и самопроизвольное протекание обратного процесса. При $\gamma > 1$ в системе протекает *цепная реакция*. В этом случае поглощенный квант излучения вызывает появление одной активной частицы, которая в дальнейшем создает цепь вторичных превращений.

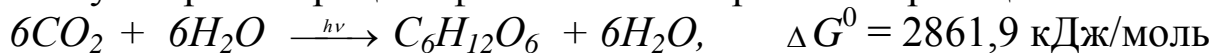
Во-вторых, некоторые вещества не поглощают света в видимой или ультрафиолетовой области, тем не менее, они способны претерпевать превращение при облучении. Таким образом, как бы нарушается закон Гротгуса. Оказалось, что в этом случае квант излучения поглощается особыми веществами – *фотосенсибилизаторами*, которые передают поглощенную энергию другому веществу, которое и претерпевает в результате этого химическое превращение. Следовательно, нарушение закона Гротгуса является лишь кажущимся. Например, молекулярный водород не поглощает световое излучение с длиной волны 253,7 нм. Однако при облучении смесь паров ртути и водорода, наблюдается процесс диссоциации молекул водорода на атомы:



Аналогичным фотосенсибилизированным процессом является *фотосинтез* – синтез углеводов из оксида углерода (IV) и воды, сопровождающийся выделением кислорода. В качестве сенсибилизатора данной фотохимической реакции выступает молекула хлорофилла. Причем хлорофилл *b* улавливает и собирает энергию светового излу-

чения. После фотовозбуждения он передает избыточную энергию молекуле хлорофилла *a*, которая затем принимает непосредственное участие в процессе фотосинтеза.

Суммарный процесс фотосинтеза выражается реакцией:



Фотосинтез – сложный окислительно-восстановительный процесс, сочетающий фотохимические реакции с ферментативными. В механизме фотосинтеза различают две стадии – *световую* и *темновую*. Световая стадия включает собственно фотохимические реакции и сопряженные ими ферментативные, которые завершают окисление воды и образуют восстановленный никотинамид-адениндинуклеотид-фосфат (*НАДФН₂*) и аденозинтрифосфорную кислоту (*АТФ*). В темновой стадии *НАДФН₂* и *АТФ* восстанавливают молекулу *СО₂* до *СН₂О* и далее образуется моносахарид в цикле сопряженных ферментативных реакций, которые идут без участия кванта излучения.

6 СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

6.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Растворами называются *гомогенные* (однофазные) системы, состоящие из растворителей, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия, концентрации которых могут изменяться в широких пределах.

Они могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Процессы в биологических объектах и технологические процессы в перерабатывающей промышленности сельского хозяйства протекают в водных растворах. Поэтому в дальнейшем ограничимся рассмотрением только водных растворов различных веществ.

При растворении происходит равномерное распределение молекул или ионов растворяемого вещества в объеме растворителя. Однако растворение нельзя рассматривать как чисто физический процесс диффузии одного вещества в другом. Об этом свидетельствует выделение значительного количества теплоты при растворении в воде не-

которых веществ (H_2SO_4 , $NaOH$ и другие). Установлено, что между молекулами растворителя и молекулами или ионами растворенного вещества возможны химические взаимодействия, сопровождающиеся разрывом одних и образованием других химических связей. Это приводит к образованию продуктов взаимодействия растворителя с растворенным веществом, которые называются *сольватами*, а в водных растворах – *гидратами*. Сам процесс взаимодействия соответственно называется *сольватацией* или *гидратацией*.

В настоящее время растворы рассматриваются как *физико-химические системы*, занимающие по своим свойствам промежуточное положение между механическими смесями и химическими соединениями, и имеют характерные для них физико-химические закономерности.

Основной характеристикой всякого раствора является его *концентрация*. Как правило, растворителем выступает тот компонент раствора, который содержится в относительно большем количестве и определяет его фазовое состояние. Физико-химические свойства растворов зависят от их концентраций. Имеется множество таких зависимостей. Все они получены исходя из предположения, что раствор является *идеальным*. *Идеальным* называется такой раствор, в котором:

- 1) очень низка концентрация растворенного вещества – мольная доля менее 0,005;
- 2) растворенное вещество является нелетучим, то есть его молекулы не могут выйти из жидкой фазы в газовую фазу;
- 3) отсутствуют силы взаимодействия между частицами раствора, то есть теплота смешения равна нулю ($\Delta H_p = 0$) и не происходит изменение объема системы ($\Delta V_p = 0$);

6.2 СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотрим только некоторые свойства растворов, которые являются функцией от концентрации растворенного вещества.

Понижение давления пара над раствором (1-й закон Рауля). Опытным путем найдено, что при одинаковой температуре давление насыщенных паров над растворителем всегда выше, чем над раствором, содержащим данный растворитель (рисунок 11). Более низкое давление пара над раствором объясняется уменьшением общей концентрации мо-

лекул растворителя в поверхностном слое раствора, поскольку там находятся не только молекулы растворителя, но и нелетучие молекулы растворенного вещества. Необходимо отметить, что в случае реальных растворов существенную роль играют процессы гидратации, приводящие к образованию гидратов, из которых переход молекул растворителя в паровую фазу затруднен.

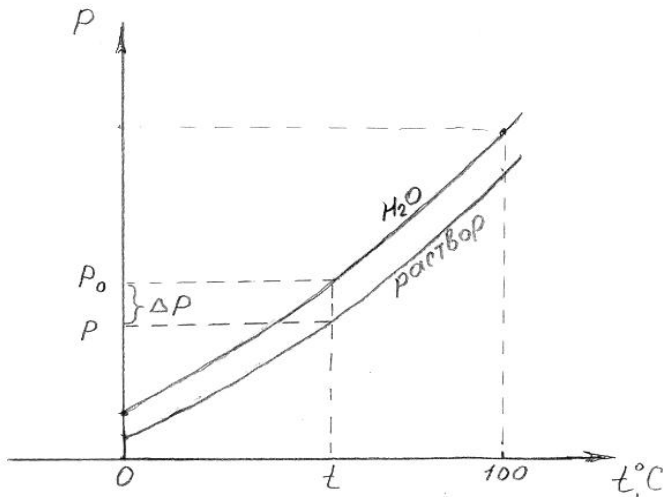


Рисунок 11 Зависимость давления насыщенных паров над растворителем и раствором от температуры

Относительное понижение насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе (1-й закон Рауля):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n + n_0},$$

где p_0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем при данной температуре; p — давление насыщенного пара над раствором; n_0 — число молей растворителя в растворе; n — число молей растворенного вещества в растворе.

Температура замерзания и температура кипения растворов
Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель, а кипят — при более высокой температуре. Зависимость этих параметров растворов от концентрации отражена во 2-ом законе Рауля:

повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора прямо пропорциональны его молярной концентрации.

В математической форме этот закон можно записать с помощью следующих соотношений:

$$\Delta t_3 = K C_\mu \quad \text{и} \quad \Delta t_k = E C_\mu ,$$

где $\Delta t_3 = t_{03} - t_3$ и $\Delta t_k = t_k - t_{0k}$; t_{03} и t_{0k} – соответственно, температуры замерзания и кипения чистого растворителя, t_3 и t_k – соответственно, температуры замерзания и кипения раствора, C_μ – моляльная концентрация раствора, K – *криоскопическая постоянная растворителя* (греч. *kryos* – холод), E – *эбулиоскопическая постоянная растворителя* (лат. *ebulyo* – вскипать).

Физический смысл постоянных K и E можно установить, если предположить, что $C_\mu = 1$ моль/кг. Тогда $\Delta t_3 = K$ и $\Delta t_k = E$, то есть K показывает понижение температуры замерзания раствора, имеющего концентрацию 1 моль/кг, а параметр E – повышение температуры кипения аналогичного раствора. Например, водные растворы всех неэлектролитов с концентрацией 1 моль/кг замерзают при температуре $-1,86^\circ\text{C}$ и кипят при температуре $100,52^\circ\text{C}$, так как $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ и $E_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$.

Понижение температуры замерзания растворов широко используется на практике при приготовлении низкотемпературных жидкостей – *антифризов*.

Зимостойкость растений обусловлена концентрацией клеточного сока: чем выше его концентрация, тем более низкие температуры может переносить растение. Процесс превращения крахмала в глюкозу в клетках растений осенью происходит из-за стремления повысить концентрацию клеточного сока. Овощи и фрукты хорошо хранятся при температуре -1°C , в то время как при этой температуре жизнедеятельность многих микроорганизмов подавлена.

Осмотическое давление растворов. Если раствор и растворитель отделены друг от друга *полупроницаемой мембраной (ППМ)*, то есть мембраной, свободно пропускающей молекулы растворителя, но не пропускающей большие молекулы растворенного вещества, то растворитель будет проникать в раствор, увеличивая его объем и понижая концентрацию. То же самое можно наблюдать, если между двумя растворами разной концентрации находится полупроницаемая мембрана – растворитель будет перемещаться из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией. Это явление называется *осмосом*.

Осмоз – это одностороннее направленное перемещение молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с низкой концентрацией в раствор с большей концентрацией.

На рисунке 12 показана схема простейшего *осмометра*. Процесс поднятия жидкости по вертикальной трубке происходит до тех пор, пока его не остановит гидростатическое давление столбика жидкости h . Гидростатическое давление, соответствующее состоянию такого равновесия при контакте раствора с чистым растворителем, может служить мерой *осмотического давления* этого раствора.

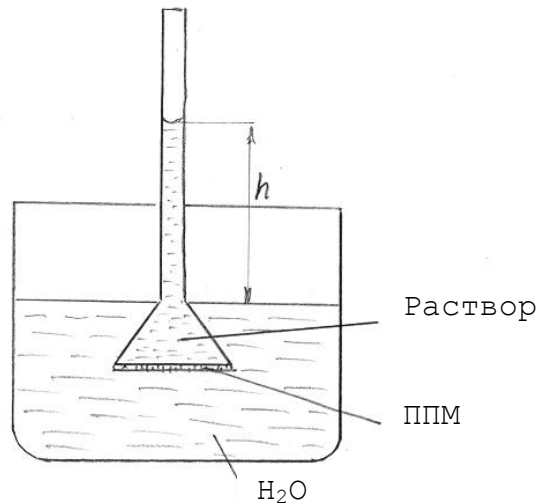


Рисунок 12. Схема осмометра.

Разбавленные растворы хорошо подчиняются законам идеальных газов. Это сходство хорошо выражено в законе *Вант-Гоффа*, определяющего понятие осмотического давления.

Осмотическое давление разбавленного раствора равно тому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа при той же температуре занимало тот же объем, что и раствор.

Поэтому для количественной характеристики осмотического давления было использовано основное уравнение газового состояния: $pV = nRT$, откуда следует $p_{осм} = \frac{n}{V}RT$. Так как $\frac{n}{V}$ представляет собой молярную концентрацию вещества, то можно написать

$$p_{осм} = R C_m T,$$

где $p_{осм}$ — осмотическое давление раствора, R — универсальная газовая постоянная, C_m — молярная концентрация раствора, T — температура раствора.

Из последнего уравнения следует, что осмотическое давление прямо пропорционально молярной концентрации и абсолютной температуре раствора.

Осмоз имеет важное физиологическое значение. Это связано с тем, что поверхностный слой протоплазмы клетки обладает свойством полупроницаемой мембраны. Клеточный сок содержит различные растворенные вещества и имеет определенную концентрацию $C_{\text{кл}}$. При взаимодействии клетки с внешним раствором, имеющим концентрацию $C_{\text{внеш.}}$, возможны следующие соотношения концентраций:

1) $C_{\text{кл}} > C_{\text{внеш.}}$, что приводит к проникновению молекул растворителя в клетку, увеличению ее объема и растягиванию клеточной мембраны (*тургор*);

2) $C_{\text{кл}} < C_{\text{внеш.}}$, что приводит к осмотическому высасыванию воды из клетки внешним раствором, в результате которого протоплазма уменьшается в объеме и отстает от стенки клетки (*плазмолиз*);

3) $C_{\text{кл}} = C_{\text{внеш.}}$, при котором осмотические давления растворов одинаковы и количества молекул воды, входящих в клетку и выходящих из нее в единицу времени, равны.

В условиях протекания осмоса раствор, имеющий более высокую концентрацию, называется *гипертоническим раствором*, а имеющий более низкое давление – *гипотоническим раствором*. Растворы, имеющие одинаковые осмотические давления, называются *изотоническими растворами*.

Легко можно показать, что при разнице концентраций растворов примерно 0,1 моль/л возникает осмотическое давление в 2,5 атм. Осмотическое давление активно участвует в процессе разрыва оболочки прорастающей семени. Оно играет большую роль в процессах всасывания влаги из почвы корнями и стеблем растений, так как осмотическое давление клеточного сока растений находится в пределах 5–10 атм, а для почвенного раствора в черноземах значение его составляет в среднем 2,5 атм. *Осмотическим шоком (лизис)* пользуются при разрушении клетки для исследования ее составных компонентов.

6.3 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Электролитическая диссоциация – это самопроизвольный процесс распада молекул растворяемого вещества на противоположно заряженные ионы под действием теплового движения молекул растворителя.

Соответственно *электролитами* называются вещества, которые в процессе растворения способны распадаться на *катионы* (положительно заряженные ионы) и *анионы* (отрицательно заряженные ионы).

Классическая теория электролитической диссоциации была создана С.Аррениусом в 1887 году.

Особенность физических свойств растворов электролитов вызвана двумя основными причинами. *Во-первых*, ион в растворе вследствие существования вокруг него электростатического поля напряженности примерно 10^7 В/см сильно взаимодействует с соседними молекулами-диполями растворителя, образуя вокруг себя *сольватную (гидратную) оболочку*. Мерой интенсивности взаимодействия иона с растворителем является *энергия сольватации*. Экспериментально определены энергии гидратации многих ионов, которые можно найти в справочной литературе. В общем случае установлено, что *энергия гидратации возрастает пропорционально квадрату величины заряда иона и обратно пропорционально его радиусу* $E_{\text{гидр.}} \sim z^2/r$.

По способности подвергаться диссоциации электролиты делятся на две группы – *слабые электролиты* и *сильные электролиты*. Сильные электролиты в растворе полностью распадаются на ионы. Слабые электролиты диссоциируют лишь частично, то есть в растворе одновременно существуют и молекулы электролита, и ионы, образованные путем диссоциации.

Рассмотренные в разделе 6.2 свойства растворов не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от концентрации его частиц (*коллигативные свойства*). Поэтому зависимости свойств электролитов от концентрации не описываются уравнениями, предложенными для растворов неэлектролитов. Чтобы учитывать увеличение числа частиц растворенного вещества из-за электролитической диссоциации был введен параметр, который называется *изотониче-*

ским коэффициентом. Он участвует в уравнениях, описывающих свойства растворов от их концентрации, в виде множителя i :

$$\frac{\Delta p}{p_0} = i \frac{n}{n + n_0}; \quad \Delta t_3 = iKC_{\mu}; \quad \Delta t_k = iEC_{\mu}; \quad p_{осм.} = iRC_M T,$$

причем $1 < i < n_{\text{ион}}$, где $n_{\text{ион}}$ – число ионов, образующихся из одной молекулы электролита. Например, для CH_3COOH $n_{\text{ион}} = 2$, а для H_2CO_3 $n_{\text{ион}} = 3$ и т.д.

Второй параметр, характеризующий процесс диссоциации – это *степень диссоциации* α .

Степень диссоциации – это отношение числа распавшихся на ионы молекул на общее число растворенных молекул. Если перевести количество ионов на единицу объема, то можно записать $\alpha = \frac{C_{\text{расп}}}{C_M}$, где

$C_{\text{расп}}$ – концентрация распавшихся на ионы молекул растворенного вещества; C_M – молярная концентрация растворенного вещества. Если молекула электролита образована из катиона и аниона, имеющих заряды одинаковой величины, то концентрация ионов будет определяться соотношением $C_k = \alpha C_M$ и $C_a = \alpha C_M$, где C_k и C_a – концентрации катиона и аниона после диссоциации в состоянии ионного равновесия.

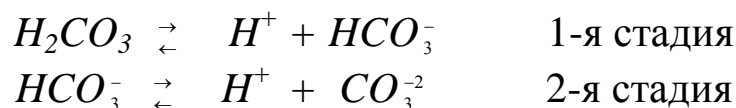
Третий параметр, характеризующий процесс диссоциации – это *константа диссоциации* K_d , которая является константой равновесия процесса диссоциации. Например, для гидроксида аммония NH_4OH :



$$K_d = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ при } 25^{\circ}C,$$

где $[NH_4^+]$, $[OH^-]$ и $[NH_4OH]$ – концентрации соответствующих ионов и молекул после установления равновесия диссоциации.

При ступенчатой диссоциации слабого электролита определяют константу диссоциации каждой стадии. Например, для угольной кислоты:



Соответственно

$$K_{\partial 1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \quad \text{и} \quad K_{\partial 2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

Поскольку $K_{\partial 1} > K_{\partial 2}$, то в наибольшей степени происходит диссоциация по первой стадии и при определении концентрации ионов H^+ вкладом второй стадии можно пренебречь.

Параметры K_{∂} слабых электролитов, измеренные при определенной температуре, приводятся в справочниках

Все три параметра диссоциации взаимосвязаны друг с другом. Для электролитов с одновалентным катионом и одновалентным анионом связь между K_{∂} и α устанавливает соотношение (*закон разбавления Оствальда*):

$$K_{\partial} = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha},$$

где C_M – молярная концентрация электролита. Для слабых электролитов α значительно меньше единицы. Поэтому можно принять $1 - \alpha \approx 1$. Тогда закон разбавления приобретает более простой вид:

$$K_{\partial} = \alpha^2 C_M \quad \text{и} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_{\partial}}{C_M}}.$$

Необходимо отметить, что в отличие от α значение K_{∂} не зависит от концентрации электролита в растворе. Поэтому последнее соотношение показывает, что при уменьшении концентрации электролита степень диссоциации возрастает.

Степень диссоциации также связана с изотоническим коэффициентом соотношением:

$$\alpha = \frac{i - 1}{n_{\text{ион}} - 1},$$

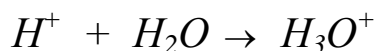
где $n_{\text{ион}}$ – число ионов, на которые распадается при полной диссоциации молекула электролита (для NH_4OH $n_{\text{ион}} = 2$, для H_2CO_3 $n_{\text{ион}} = 3$ и т.д.).

6.4 ИОННОЕ ПРОИЗВЕДЕНИЕ ВОДЫ. ПОНЯТИЕ pH

Вода является очень слабым электролитом и сама в себе диссоциирует на ионы:



Образовавшиеся ионы водорода в воде не существуют в свободном виде, а каждый из них соединяется с одной молекулой воды с образованием катиона оксония:



В дальнейшем будем говорить об ионе водорода, подразумевая при этом катион оксония. Константа диссоциации воды при 22⁰С равна:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Поскольку из 555 млн. молекул воды на ионы диссоциирована только одна, то величина $[H_2O]$ практически равна общей молярной концентрации воды. Ее находят, поделив массу 1 л воды на молярную массу воды, то есть

$$[H_2O] = 1000 \text{ г/л} : 18 \text{ г/моль} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Подставляя это значение в выражение константы диссоциации, получают

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_d [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

Выражение $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ называется ионным произведением воды. Оно показывает, что *в водных растворах существует жесткая взаимосвязь между концентрациями ионов водорода и гидроксид ионов.*

Среди всех катионов ион водорода занимает особое место тем, что это единственный ион, который не имеет электронной оболочки, то есть представляет собой “голое” ядро. В результате он обладает очень маленьким размером и аномально высокой плотностью положительного заряда. Образование катиона оксония сопровождается выделением значительного количества энергии – 460,2 кДж/моль, что в некоторой степени сглаживает “агрессивность” иона водорода. Однако реакционная способность катиона оксония все же остается на относительно высоком уровне. Поэтому малейшее изменение концентрации ионов водорода может привести к существенному изменению скорости химических и, особенно, биохимических процессов.

Из ионного произведения воды следует, что в нейтральных водных растворах $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л, в кислых растворах – $[H^+] > [OH^-]$ ($[H^+]$ может быть 10^{-6} , 10^{-4} и т.д.), а в щелочных растворах $[H^+] < [OH^-]$ ($[H^+]$ может быть 10^{-8} , 10^{-11} и т.д.). Из приведен-

ных выше данных следует, что в растворах, встречающихся в практической деятельности, концентрация ионов водорода составляет очень маленькую величину, и оперировать этой величиной зачастую бывает неудобно. Поэтому на практике пользуются параметром рН – *показателем кислотности водных растворов*.

$$\text{pH} = -\lg [H^+],$$

где $[H^+]$ – концентрация ионов водорода в водном растворе, моль/л.

В нейтральных водных растворах $\text{pH} = 7$, в кислых – $\text{pH} < 7$, а в щелочных – $\text{pH} > 7$. В растворах, встречающихся на практике, значение рН находится в интервале от 0 до 14. Растворы, у которых рН меньше 0, можно называть сверхкислыми, а с $\text{pH} > 14$ – сверхщелочными. Обычно для таких растворов используют другие количественные показатели кислотности – *функции кислотности растворов*, которые здесь не рассматриваются.

Наряду с рН пользуются параметром рОН – *показателем основности водных растворов*

$$\text{pOH} = -\lg [OH^-],$$

где $[OH^-]$ – концентрация гидроксид ионов в водном растворе, моль/л.

Из ионного произведения воды следует:

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

Для водных растворов различают *общую* и *активную кислотность (или основность)*. Общая кислотность (основность) определяется нормальной концентрацией (C_H) растворов кислот (оснований). Активная кислотность (основность) определяется молярной концентрацией ионов водорода (гидроксид ионов). Поэтому параметры рН и рОН являются показателями активной кислотности и активной основности.

Активную кислотность можно измерить *колориметрически*, т.е. с использованием различных *индикаторов* или *универсального индикатора*. О значении рН судят по изменению окраски индикатора. Более точные измерения рН растворов проводят на специальных приборах – *потенциометрах*, которые называются *рН-метрами*. Эти приборы позволяют определять рН окрашенных и мутных растворов, что невозможно осуществить колориметрическим методом.

При выращивании различных культур необходим строгий контроль показателя кислотности почвы рН. Для большинства растений оптимальными являются значения рН почвы, находящиеся в слабокислой области. Если почва становится кислым, то проводят его известкование. При этом значение рН возрастает (кислотность уменьшается). Если реакция почвенного раствора щелочная, то проводят гипсование, что приводит к уменьшению значения рН (кислотность увеличивается).

В биологических исследованиях совершенно бессмысленно предпринимать попытку изучения целых клеток, субклеточных структур, выделять и охарактеризовать очищенные биомолекулы, не контролируя рН.

6.5 БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

Большинство органических соединений в живых организмах являются полифункциональными соединениями, и существуют в виде ионов. В зависимости от знака заряда бывают органические катионы, органические анионы и так называемые *цвиттер ионы*, которые несут одновременно одинаковые по величине положительные и отрицательные заряды. Существование полифункционального соединения в форме катиона, аниона или цвиттер иона зависит от рН раствора. Из-за того, что рН раствора определяет форму существования органических ионов, вполне логично, что живые организмы способны препятствовать чрезмерным колебаниям значений рН во внутриклеточной и межклеточной жидкостях. Это достигается с помощью *буферных систем*.

Буферные растворы – это растворы, поддерживающие определенную концентрацию ионов водорода (рН) при разбавлении и незначительно изменяющие ее при добавлении небольших количеств сильных кислот и оснований.

Состав буферных систем. В составе буферных систем необходимо наличие двух компонентов – донора протона и акцептора протона. В зависимости от этого различают буферные системы трех типов:

1-й тип – содержащие смесь слабой кислоты и ее соль от сильного основания (щелочи);

2-й тип – содержащие слабое основание и его соль от сильной кислоты;

3-й тип – содержащие полифункциональные соединения, в которых одни функциональные группы играют роль донора протона, а другие – акцептора протона.

В качестве примера можно привести следующие буферные системы:

1-й тип: $CH_3COOH + CH_3COONa$ — ацетатный буфер;
 $H_2CO_3 + NaHCO_3$ — гидрокарбонатный буфер;
 $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ — фосфатный буфер.

В последнем примере дигидрофосфат натрия играет роль слабой кислоты, а гидрофосфат натрия – роль ее соли.

2-й тип: $NH_4OH + NH_4Cl$ — аммиачный буфер.

3-й тип: $HOOCCH(OH)CH(OH)COOK$ — гидротартратный буфер

$H_2N(CH_2)_nCH(NH_2)COOH$ — аминокислотный буфер

$(H_2N)_mPt(COOH)_n$ — белковый буфер, где под $(NH_2)_m$ и $(COOH)_n$ подразумеваются аминогруппы и карбоксильные группы боковых цепей полипептида Pt

Механизм действия. Для буферных систем 1-го типа механизм действия заключается в протекании следующих реакций:

– при добавлении сильных кислот:



то есть имеющаяся в системе соль реагирует с сильной кислотой, образуя слабую кислоту с незначительной степенью диссоциации, в результате чего происходит только небольшое изменение рН раствора;

– при добавлении сильных оснований:



то есть имеющаяся в системе слабая кислота реагирует с добавленным сильным основанием, образуя соль и воду, что приводит также только к незначительному изменению рН раствора.

В буферных системах 2-го типа протекают следующие реакции:

– при добавлении кислот:

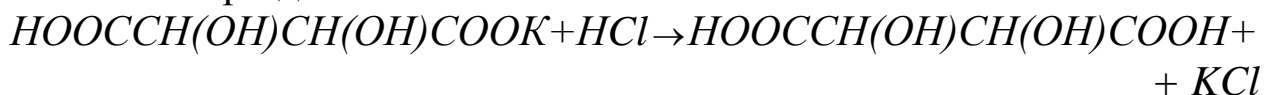


- при добавлении сильных оснований:

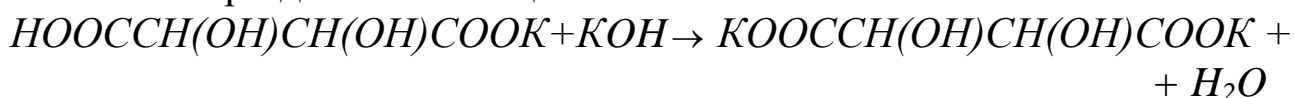


В буферных системах 3-го типа в зависимости от природы функциональных групп возможны различные варианты механизмов буферного действия. Например, гидротартратный буфер работает следующим образом:

- при добавлении кислот:



- при добавлении щелочей:



При работе белкового буфера в зависимости от pH среды роль донора протона может играть (т.е. реагировать с щелочью) как группа $-COOH$, так и протонированная аминогруппа $-NH_3^+$. В качестве акцептора протона может выступать (т.е. реагировать с кислотой) как группа $-NH_2$, так и депротонированная карбоксильная группа $-COO^-$.

pH буферных систем. При выводе формулы для вычисления pH буферных систем 1-го типа исходят из константы диссоциации слабой кислоты, которая для уксусной кислоты имеет вид:

$$K_{\partial} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Это равенство также справедливо для раствора уксусной кислоты, в котором кроме нее могут присутствовать ионы H^+ и ионы CH_3COO^- от других соединений. В ацетатном буферном растворе кроме уксусной кислоты присутствует еще ацетат натрия, который полностью диссоциирован. Это приводит к значительному увеличению концентрации ионов CH_3COO^- и сдвигает равновесие диссоциации уксусной кислоты в сторону реакции молизации. Поэтому уравнение константы диссоциации можно преобразовать с учетом следующих соотношений: $[CH_3COOH] \approx C_{\text{кисл.}}$ и $[CH_3COO^-] \approx C_{\text{соль}}$, где $C_{\text{кисл.}}$ – молярная концентрация слабой кислоты в буферном растворе, $C_{\text{соль}}$ – молярная концентрация соли в буферном растворе.

Отсюда

$$[H^+] = K_{\partial} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соль}}}$$

и после логарифмирования обеих частей уравнения и изменения знака логарифма на противоположный, получается

$$-\lg [\text{H}^+] = -\lg K_{\delta} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{соль}}}$$

или

$$\text{pH} = \text{p}K_{\delta} + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{кисл.}}},$$

где $\text{p}K_{\delta} = -\lg K_{\delta}$, а K_{δ} – константа диссоциации слабой кислоты буферной системы 1-го типа при данной температуре. В более общем виде уравнение можно записать как

$$\text{pH} = \text{p}K_{\delta} + \lg \frac{n_{\text{соль}}}{n_{\text{кисл.}}},$$

где $n_{\text{соль}}$ и $n_{\text{кисл.}}$ – число молей соли и кислоты в буферном растворе. Из последнего выражения следует, что если буферный раствор приготовлен путем смешения растворов соли $V_{\text{соль}}$ и кислоты $V_{\text{кисл.}}$ одинаковой концентрации, то

$$\text{pH} = \text{p}K_{\delta} + \lg \frac{V_{\text{соль}}}{V_{\text{кисл.}}}$$

Вывод уравнения для буферных систем 2-го типа производится аналогичным образом и в результате получается:

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\delta} + \lg \frac{C_{\text{соль}}}{C_{\text{осн}}},$$

где $C_{\text{соль}}$ – молярная концентрация соли в буферном растворе; $C_{\text{осн.}}$ – молярная концентрация слабого основания в буферном растворе; $\text{p}K_{\delta} = -\lg K_{\delta}$; K_{δ} – константа диссоциации слабого основания при данной температуре.

Последнее соотношение дает формулу для вычисления pH буферных систем 2-го типа:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\delta} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{соль}}}.$$

Если буферный раствор получен путем смешения растворов одинаковой концентрации, то

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\delta} + \lg \frac{V_{\text{осн.}}}{V_{\text{соль}}},$$

Для буферных систем 3-го типа можно написать следующую формулу для определения pH их растворов:

$$pH = pK_d + \lg \frac{C_{акц.}}{C_{дон.}},$$

где K_d – константа диссоциации функциональной группы, являющейся донором протона; $C_{дон.}$ – молярная концентрация функциональной группы – донора протона; $C_{акц.}$ – молярная концентрация функциональной группы – акцептора протона.

На практике часто возникает необходимость приготовления буферного раствора с заданным значением pH. Его удобно готовить путем смешения отдельных растворов одинаковой концентрации. Нужное значение pH достигается путем изменения соотношения объемов смешиваемых растворов. Например, для приготовления ацетатного буферного раствора можно взять 0,1 М раствор CH_3COOH и 0,1 М раствор CH_3COONa .

Буферная емкость. При рассмотрении механизма буферного действия было показано, что при добавлении в буферный раствор сильной кислоты в реакцию с ней вступает компонент, играющий роль акцептора протона, а при добавлении щелочи – компонент, играющий роль донора протона. Поэтому в буферной системе pH будет изменяться незначительно только до тех пор, пока в ней имеется запас того компонента, который реагирует с добавляемой кислотой или щелочью. Например, при добавлении в аммиачный буферный раствор сильной кислоты действие системы против подкисления продолжается до тех пор, пока не прореагирует весь NH_4OH , после чего добавление даже небольшого количества кислоты вызывает резкое уменьшение pH раствора. Следовательно, буферные растворы обладают определенной “емкостью”.

Буферная емкость – это количество моль-экв. сильной кислоты или щелочи, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить его pH на единицу.

Если разбавление буферного раствора не влияет заметно на изменение pH, то оно существенно отражается на буферной емкости. Чем выше концентрация буферного раствора, тем больше буферная емкость. На практике обычно употребляют буферные растворы с суммарной концентрацией компонентов от 0,05 до 0,1 н. Они устойчивы примерно в пределах $pH = pK_d \pm 1$.

Буферная емкость также зависит от соотношения компонентов буферного раствора. Например, если в ацетатном буферном растворе концентрация CH_3COOH выше концентрации CH_3COONa , то его буферная емкость по щелочи будет высокой, а по сильной кислоте – низкой. Поэтому в буферных растворах максимальная буферная емкость достигается при соотношении концентрации компонентов, равном единице.

7 ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСТВОРОВ

7.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Электрохимия – это раздел физической химии, изучающий физико-химические процессы, которые сопровождаются появлением электрического тока, или, наоборот, возникают под воздействием 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. Во второй части изучаются закономерности возникновения электродных потенциалов и электрического тока в результате протекания физико-химических процессов.

Поскольку при работе химических источников тока приходится сталкиваться с явлением проводимости растворами электрического тока, сначала необходимо рассматривать закономерности электропроводности растворов.

7.2 ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

Электропроводность – это способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля.

Параметры электропроводности. Электропроводность количественно можно характеризовать как величину, обратную сопротивлению:

$$L = \frac{1}{R},$$

где R – сопротивление раствора электролита определенного сечения и длины, Ом; L – электропроводность этого раствора электролита, Ом⁻¹ или См (сименс). Известно, что

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

где ρ – удельное сопротивление раствора электролита, Ом·м; l – расстояние между электродами, м; S – площадь электрода, м².

Тогда

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} \quad \text{или} \quad L = \kappa \cdot \frac{S}{l},$$

где κ – удельная электропроводность раствора электролита, Ом⁻¹·м⁻¹ или См·м⁻¹. При $S = 1 \text{ м}^2$ и $l = 1 \text{ м}$ получается соотношение $\kappa = L$, то есть *удельная электропроводность* – это электропроводность столба раствора электролита между двумя электродами, расположенными друг от друга на расстоянии 1 м и имеющими площадь по 1 м².

На практике обычно расстояние между электродами и площадью электродов удобнее измерять в сантиметрах. В связи с этим разрешается использование для удельной электропроводности размерностей Ом⁻¹·см⁻¹ или См·см⁻¹. Для определения величины κ данного раствора электролита предварительно находят константу сосуда $K_C = \frac{l}{S}$. С этой целью измеряют сопротивление R раствора с известной удельной электропроводностью (например, 0,1 н.раствора KCl) и находят константу сосуда как $K_C = \kappa_{KCl} \cdot R_{KCl}$. Такой подход вызван невозможностью измерения работающих площадей поверхности электродов (S), поскольку какая-то часть их может быть покрыта непроводящим веществом (масло, жир, оксидная пленка и др.). После определения K_C измеряют сопротивление раствора исследуемого электролита и вычисляют удельную электропроводность по формуле:

$$\kappa = \frac{K_C}{R}$$

Удельная электропроводность растворов зависит от многих факторов, таких как концентрация раствора, природа электролита и растворителя, заряд ионов и температура раствора. Поэтому для вывода

закономерностей электропроводности растворов электролитов, а также для сопоставления электропроводности различных электролитов введен другой параметр – *молярная электропроводность*.

Молярная электропроводность – это электропроводность столба жидкости между двумя электродами, расположенными друг от друга на расстоянии 1 м и содержащими 1 кмоль растворенного электролита. Следовательно, в условиях определения молярной электропроводности площадь электродов непосредственно зависит от концентрации раствора. Сама же молярная электропроводность не зависит от концентрации, так как отражает электропроводность 1 кмоль растворенного вещества. В этой связи в электрохимии применяется параметр *разбавление* (V), который представляет собой величину, обратную концентрации $V = \frac{1}{C}$ и показывает объем раствора (м^3), содержащего 1 кмоль растворенного вещества.

Если электропроводность 1 м^3 раствора равна удельной электропроводности (κ), то для объема V , равного разбавлению, она составит

$$\lambda_v = \kappa V \text{ или } \lambda_v = \kappa / C_M,$$

где λ_v – молярная электропроводность раствора электролита, $\text{Ом}^{-1}\text{м}^2 \text{кмоль}^{-1}$ или $\text{См м}^2 \text{кмоль}^{-1}$; C_M – молярная концентрация раствора, $\text{кмоль}/\text{м}^3$; V – разбавление раствора электролита, $\text{м}^3/\text{кмоль}$.

Механизм электропроводности. В растворах роль точечного заряда играет ион электролита. На ион действует электрическое поле определенной напряженности (H), величина которой определяется соотношением $H = E/l$, где E – напряжение, приложенное к электродам, В (вольт); l – расстояние между электродами, м. Электропроводность определяется количеством разряжающихся на электродах ионов за 1 секунду при напряженности электрического поля 1 В/см. В условиях определения молярной электропроводности это количество будет тем больше, чем выше степень диссоциации электролита в растворе и скорости движения ионов.

С целью сравнения скоростей движения различных ионов введен параметр под названием *абсолютная скорость движения иона* (U).

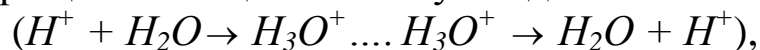
Абсолютная скорость движения иона – это скорость движения иона в единицах м/с при напряженности электрического поля 1 В/м.

Величины U ионов в растворе невелики – примерно в $10^6 \dots 10^8$ раза меньше, чем скорости движения молекул в газовой фазе. 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;
- 3) *электрофоретическим торможением ионов* – катионы и анионы двигаются в противоположных направлениях, и при прохождении мимо друг друга между ними возникает сила притяжения;
- 4) *релаксационным торможением* – в электрическом поле вокруг данного иона нарушается симметрия ионной сферы, состоящей из противоионов, и возникает сила, направленная против направления движения иона.

При рассматривании приведенных выше факторов необходимо обращать внимание на закономерности гидратации ионов в водных растворах. Каждый ион окружен полярными молекулами воды, образующими гидратную оболочку. Толщина гидратной оболочки зависит от природы иона, от концентрации раствора и от температуры. Она тем тоньше, чем выше концентрация и температура раствора. Среди ионов, имеющих одинаковый заряд, как правило, наименьшую гидратную оболочку имеет тот, у которого наибольший радиус. Например, в ряду ионов щелочных металлов наименее гидратирован Cs^+ , а самую толстую гидратную оболочку имеет ион Li^+ . Поэтому, несмотря на то, что ион Li^+ примерно в 20 раз легче иона Cs^+ , абсолютная скорость его в два раза меньше, чем у иона Cs^+ .

В водных растворах аномально высокие значения U имеют ионы H^+ и OH^- . Это объясняется эстафетным механизмом движения указанных ионов. Суть его заключается в том, что соседние молекулы воды обмениваются ионами H^+ или OH^- . Таким образом, на электроде разряжается не тот ион H^+ , который начал движение, находясь на определенном расстоянии от электрода, а другой ион H^+ , который получен от иона H_3O^+ , возникшего в прикатодной зоне в результате следующих превращений по цепи молекул воды:



где H^+ , стоящий в начале схемы превращения, и ион H^+ в конце схемы – разные ионы.

В растворе общее количество перенесенного заряда за определенное время складывается из зарядов, перенесенных катионами, и из зарядов, перенесенных анионами. Но так как их скорости разные, то доля участия каждого вида ионов в суммарном процессе будет разной. Для количественной характеристики такого различия пользуются числом переноса. Для бинарного электролита числа переноса ионов выражаются следующими соотношениями

$$t_k = \frac{U_k}{U_k + U_a} \quad \text{и} \quad t_a = \frac{U_a}{U_k + U_a},$$

где t_k и t_a – соответственно, число переноса катиона и аниона; U_k и U_a – абсолютные скорости движения катиона и аниона. Как следует из последних соотношений, $(t_k + t_a) = 1$.

Если общее количество разряженных на электродах одновалентных катионов и анионов составляет 1 моль, то количество перенесенного электричества составляет $F = 96500$ Кл (кулонов) (*число Фарадея*), то есть:

$$t_k F + t_a F = F.$$

Отсюда следует

$$\frac{FU_k}{U_k + U_a} \div \frac{FU_a}{U_k + U_a} = F$$

и

$$FU_k + FU_a = F(U_k + U_a).$$

Правая часть данного уравнения представляет собой количество электричества, перенесенного 1 молем ионов, то есть молярную электропроводность (λ_∞) электролита при условии полной диссоциации ($\alpha=1$). Тогда слагаемые левой части можно рассматривать соответственно как *молярные электропроводности (подвижности) катионов (λ_k) и анионов (λ_a)*:

$$\lambda_k \div \lambda_a = \lambda_\infty.$$

Последнее выражение известно как *закон независимости движения ионов Кольрауша*:

молярная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей его катионов и анионов.

Параметр λ_{∞} определяется в очень сильно разбавленных растворах электролитов, когда $\alpha = 1$. В обычных растворах при данном разбавлении V , как правило, $\lambda_V < \lambda_{\infty}$. Это обусловлено тем, что $\alpha < 1$. Отсюда следует, что

$$\lambda_V = \alpha \lambda_{\infty}.$$

Учитывая выражение для λ_{∞} , можно получить *уравнение Аррениуса для электропроводности растворов*:

$$\lambda_V = \alpha F(U_K + U_A).$$

Практическое применение. Главная область применения метода электропроводности – *кондуктометрическое титрование* в аналитической химии. Суть метода заключается в измерении электропроводности анализируемого раствора после добавления очередной порции титранта. По полученным данным строится график зависимости $\kappa = f(V)$, где V – объем добавленного раствора титранта. Полученные графики называются *кривыми кондуктометрического титрования*. На полученных графиках в точках эквивалентности появляются четкие изломы, исходя из которых определяют эквивалентные объемы титранта. Преимуществом кондуктометрического титрования является то, что анализ можно провести в мутных и окрашенных растворах, в присутствии окислителей и восстановителей и при протекании обратимых реакций.

Другая область применения электропроводности – определение солесодержания в растворах. Известно теоретическое значение удельной электропроводности, не содержащей электролитов воды – $3,8 \cdot 10^{-10}$ См/м, а для лабораторных работ применяют дистиллированную воду с удельной электропроводностью примерно 10^{-8} См/м. Таким образом, обработав образец вещества дистиллированной водой и измерив удельную электропроводность полученного раствора, можно определить содержание растворимых электролитов в образце вещества. Только для этого требуется предварительно построить *калибровочный график* $\kappa = f(C)$, используя *калибровочные растворы* известной концентрации и примерно с таким же составом электролитов, как и испытуемый образец. Указанный ме-

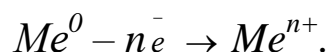
тод может быть с успехом использован при определении засоленности почвы.

Метод электропроводности применяется на практике для определения влажности различных материалов (органических растворителей, зерна, бумаги, текстильных материалов и других).

7.3 ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

Гальваническим элементом называется прибор, который преобразует энергию протекающих на электродах окислительно-восстановительных реакций непосредственно в электрическую энергию. В простейшем случае гальванический элемент представляет собой два разных металла, погруженных в растворы электролитов, причем основные процессы протекают на границе металл-раствор. Гальванические элементы находят применение как источники постоянного тока в различных отраслях народного хозяйства. Знание закономерностей работы гальванических элементов позволяет понять *механизмы мембранных процессов* в живых организмах и механизм электрохимической коррозии металлов, создавать *мембранные технологии* в промышленности. На принципах возникновения электродных потенциалов основан один из важнейших методов аналитической химии – *потенциометрия*.

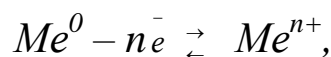
Возникновение электродных потенциалов. При погружении металла в воду ионы металла кристаллической решетки, расположенные на поверхности пластинки, окружаются полярными молекулами воды и под действием их теплового колебательного движения отрываются и переходят в объем жидкости, то есть происходит поверхностное растворение металла, которое описывается реакцией отрыва электрона:



Остающиеся в металлической пластинке электроны заряжают ее отрицательно. По мере растворения металла величина отрицательного заряда пластинки будет увеличиваться и все в большей степени препятствовать уходу ионов металла в объем воды. Через некоторое

время растворение металла прекратится полностью и между раствором и пластинкой установится динамическое равновесие, то есть скорость растворения станет равной скорости обратного осаждения ионов металла на поверхность пластинки. Ионы металла, перешедшие в воду, под действием электростатических сил притяжения располагаются вблизи поверхности пластинки, образуя *двойной электрический слой*. Отрицательно заряженная часть слоя находится на поверхности пластинки, а положительная часть – в воде, прилегающей к этой поверхности. Разность потенциалов в двойном электрическом слое называется *электродным потенциалом* (E).

Наличие в растворе электролита с одноименными ионами подавляет растворение металла, смещая состояние равновесия влево:



что уменьшает величину электродного потенциала. На величину E также оказывает влияние природа металла и заряд его иона, а также температура раствора электролита. Влияние всех указанных факторов учитывает *уравнение Нернста*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me},$$

где E – электродный потенциал, В (вольт); R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,314$ Дж/(К·моль)); T – температура раствора, К (Кельвин); n – заряд иона металла; F – число Фарадея ($F = 96500$ Кл/моль-экв); C_{Me} – нормальная концентрация ионов металла, моль-экв./л; E^0 – стандартный электродный потенциал металла, В.

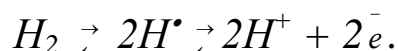
В практических расчетах электродных потенциалов используют другую формулу, которая получается после подстановки в уравнение Нернста значения соответствующих констант, температуру $T = 298$ К и замены натурального логарифма десятичным логарифмом:

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

Из уравнения Нернста следует, что $E = E^0$ при $C_{Me} = 1$ моль-экв/л. Следовательно, *стандартный электродный потенциал – это электродный потенциал металла, погруженного в раствор собственной соли с концентрацией ионов металла 1 моль-экв./л*. Величины E^0 различных металлов можно найти в справочниках.

Абсолютную величину электродного потенциала определить невозможно. Поэтому всегда измеряют разность электродных потенциалов двух электродов, то есть *относительный электродный потенциал*. При этом электродный потенциал водородного электрода при концентрации ионов водорода 1 моль/л и давлении водорода 1 атм условно принимают равным нулю и называют *стандартным электродным потенциалом водородного электрода* ($E_{H_2}^0 = 0$).

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, покрытую высокопористой платиной (*платиновая чернь*) и погруженную в раствор кислоты. Через раствор пропускают химически чистый газообразный водород. Водород поглощается высокопористой платиной и образует на поверхности электрода газовый слой. Происходящие в водородном электроде химические процессы можно изобразить суммарным равенством:



Для определения стандартного потенциала металла необходимо погрузить его в раствор собственной соли с концентрацией ионов металла 1 моль-экв/л и измерить разность потенциалов (ΔE) между стандартным водородным электродом и данным металлическим электродом. Тогда

$$\Delta E = E_{H_2}^0 - E_{Me}^0.$$

Так как $E_{H_2}^0 = 0$, то $\Delta E = -E_{Me}^0$ (для металлов с более отрицательным стандартным потенциалом, чем стандартный водородный электрод). Для электродов с более положительным потенциалом по сравнению с водородным электродом (пассивные металлы) $\Delta E = E_{Me}^0$.

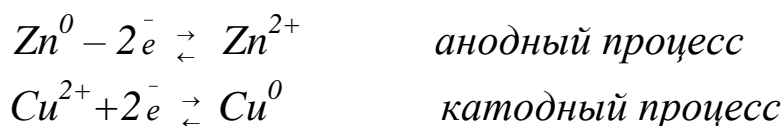
Различные металлы, расположенные в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов, образуют *ряд напряжений металлов*.

Принцип работы гальванического элемента. Примером гальванического элемента служит медно-цинковый элемент (*элемент Якоби–Даниеля*), который схематически изображается следующим образом:



У гальванического элемента различают 2 вида электродов. *Катодом* называется тот электрод, на поверхности которого протекают процессы восстановления, а *анодом* – процессы окисления.

Если соединить проводником медные и цинковые пластинки элемента Якоби-Даниеля, то на электродах идут следующие процессы:



Знак обратимости в реакциях показывает, что при прохождении электрического тока в разных направлениях на поверхности электродов протекает одна и та же реакция, но в противоположных направлениях. Такие гальванические элементы называются *обратимыми*.

По мере работы медно-цинкового элемента цинковый электрод (анод) постепенно растворяется, посылая в раствор ионы Zn^{2+} , а на поверхность медного электрода из раствора соли меди осаждаются ионы Cu^{2+} , которые восстанавливаются до металлической меди поступающими из цинкового электрода по внешней цепи электронами. Такой процесс приводит к *поляризации растворов*, то есть раствор соли цинка из-за избытка ионов Zn^{2+} заряжается положительно, а раствор соли меди из-за уменьшения концентрации ионов Cu^{2+} приобретает отрицательный заряд, поскольку концентрация анионов соли остается неизменной. Поляризация растворов приводит к тому, что через некоторое время работа гальванического элемента прекращается. Чтобы элемент работал постоянно, два раствора соединяют *солевым мостиком*, который обычно представляет собой небольшую U-образную стеклянную трубочку, заполненную гелем полисахарида агар-агара, приготовленного в растворе KCl . Катионы Zn^{2+} и анионы соли меди (например, SO_4^{2-}) через солевой мостик двигаются друг против друга. Это предотвращает поляризацию растворов, и элемент может работать длительное время.

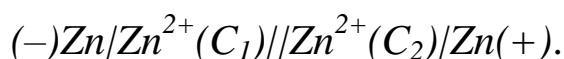
Разность электродных потенциалов гальванического элемента называется *электродвижущей силой (э.д.с.)*.

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:

$$\varepsilon = E_1 - E_2 \geq 0.$$

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:



Приведенная схема справедлива для случая соотношения концентраций $C_2 > C_1$. Э.д.с. концентрационного элемента вычисляется по формуле:

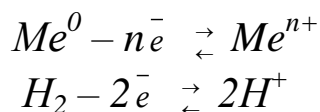
$$\varepsilon = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}.$$

Классификация электродов. Существуют два подхода к классификации электродов:

- 1) по механизму электродной реакции;
- 2) по устойчивости электродного потенциала к внешнему воздействию.

По механизму электродной реакции различают 3 вида электродов.

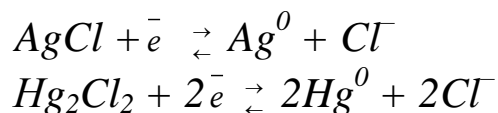
1. *Электроды 1-го рода* – это металлические или газовые электроды, которые обратимо обмениваются с раствором катионами. Сюда относятся все металлические электроды и водородный электрод



Потенциал такого электрода вычисляется по приведенному выше уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Me}.$$

2. *Электроды 2-го рода* – это электроды, которые обратимо обмениваются с раствором анионами. К таким электродам относится широко распространенный в настоящее время *хлорсеребряный электрод* $Ag/AgCl, KCl$ и встречающийся реже *каломельный электрод* $Hg/Hg_2Cl_2, KCl$. Процессы, протекающие на этих электродах:

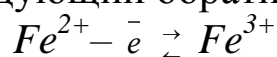


Электродные потенциалы их вычисляют по уравнению:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{анион}},$$

где $C_{\text{анион}}$ – молярная концентрация аниона в растворе.

3. *Окислительно-восстановительные электроды, которые состоят из инертного металла (обычно Pt), погруженного в раствор двух солей, который одновременно содержит одноименные катионы или анионы разной степени окисления.* Если взять окислительно-восстановительный электрод, содержащий ионы железа $\text{Pt}/\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$, то на электродах будет идти следующий обратимый процесс:



Уравнение электродного потенциала окислительно-восстановительных электродов имеет следующий вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где $[\text{Ox}]$ – концентрация окисленной формы вещества; $[\text{Red}]$ – концентрация восстановленной формы вещества.

По устойчивости электродного потенциала различают два вида электродов.

Электрод сравнения – это электрод с известным устойчивым значением электродного потенциала, который применяется для определения электродных потенциалов других электродов. Таким электродом является стандартный водородный электрод, потенциал которого принят равным нулю. Однако он неудобен при работе. Поэтому в качестве электродов сравнения чаще всего используют электроды 2-го рода – хлорсеребряный и каломельный электроды. В насыщенных растворах KCl стандартные электродные потенциалы их равны:

$$E_{\text{ХС}}^0 = +0,221 \text{ В} \text{ и } E_{\text{КАЛ.}}^0 = +0,244 \text{ В}$$

Индикаторный электрод – это электрод, потенциал которого 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. Мем-

брана 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*.

Стеклянный 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 0,01... 0,001 мм. Шарик заполнен 0,1 н. раствором HCl , в который погружена серебряная проволока, покрытая $AgCl$. Стеклянный электрод схематически записывается следующим образом:



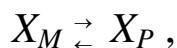
где H_x^+ (раствор) – раствор с неизвестной концентрацией ионов водорода

Он отличается от других электродов первого рода 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:

$$E_{ст} = E_{ст}^0 + 0,059 \lg C_{H^+}.$$

Приведенное уравнение справедливо для сред с $pH < 12$, то есть стеклянный электрод можно использовать для измерения pH растворов ниже 12. В растворах с более щелочной реакцией на потенциал стеклянного электрода оказывает влияние концентрация ионов щелочных металлов.

Ионоселективные электроды, используемые для определения концентрации различных ионов в растворах, 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 анализируемый раствор. На внешней поверхности мембраны начинается ионообменный процесс



где X_M – анализируемый ион, находящийся на поверхности мембраны; X_P – анализируемый ион, находящийся в растворе. Через некоторое время устанавливается равновесие процесса ионного обмена. Количество ионов на внешней поверхности мембраны, а следовательно и электродный потенциал, зависят от их концентрации в растворе.

Потенциометрия. *Потенциометрия – это метод определения различных физико-химических параметров анализируемой системы, основанный на измерении э.д.с. обратимых гальванических элементов.* Особенно широко применяют потенциометрию в аналитических целях для определения концентрации веществ в растворах. Кроме того, она находит применение при определении таких физико-химических параметров, как константы диссоциации слабых электролитов, константы нестойкости комплексных соединений, произведения растворимости труднорастворимых веществ, окислительно-восстановительные потенциалы различных систем (например, почвы). Гальванический элемент, используемый в потенциометрии, включает пару электродов, которые 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*).

Специально построенные гальванические элементы без переноса применяют для определения изменения свободных энергий Гиббса (ΔG), энтропий (ΔS) и энтальпий (ΔH) различных химических процессов. Э.д.с. элемента связана с вышеуказанными параметрами токообразующей реакции соотношениями:

$$\begin{aligned}\Delta G &= -nF\varepsilon \\ \Delta S &= nF(\partial\varepsilon/\partial T)_P \\ \Delta H &= \Delta G + nFT(\partial\varepsilon/\partial T)_P\end{aligned}$$

где n – заряд определяемого иона; F – число Фарадея; ε – э.д.с. гальванического элемента; T – температура системы.

Для определения концентраций ионов в растворах обычно применяют элементы с переносом. Такой элемент состоит из индикаторного электрода, который действует обратимо по отношению к определяемому иону, и вспомогательного электрода. Потенциал

вспомогательного электрода должен быть постоянным. Наиболее часто для этой цели применяют хлорсеребряный электрод с насыщенным раствором KCl . Индикаторными электродами могут быть электроды первого рода, второго рода, окислительно-восстановительные электроды из платины или золота, а также наиболее часто встречающиеся стеклянный электрод и другие мембранные электроды с катионными и анионными функциями. Для такого элемента при определении катионов:

$$\varepsilon = E_u - E_c = E_u^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_x - E_c,$$

откуда

$$\lg C_x = (\varepsilon + E_c - E_u^0) \frac{n}{0,059},$$

где ε – э.д.с. гальванического элемента; E_u – потенциал измерительного электрода; E_c – потенциал электрода сравнения; C_x – концентрация анализируемого иона в растворе, моль/л.

Для определения окислительно-восстановительного потенциала различных систем применяют электрод сравнения и индикаторный электрод, состоящий из инертного металла (платины или золота). Например, при определении окислительно-восстановительного потенциала почв в качестве электрода сравнения используют хлорсеребряный электрод, а в качестве индикаторного – платиновый электрод. Более точные результаты получаются при измерении в полевых условиях, не нарушая структуру почвы, так как она оказывает существенное влияние на условия проникновения кислорода – важнейшего окислителя в почве. Как правило, в нормально аэрируемых почвах окислительно-восстановительный потенциал колеблется в пределах 300...650 мВ.

Потенциометрическое титрование, которое является одним из методов *объемного анализа* в аналитической химии, также основано на измерении разности потенциалов между электродом сравнения и индикаторным электродом. Наиболее часто потенциометрическое титрование применяется при *кислотно-основном титровании*. Для этой цели используют *стеклянно-хлорсеребряную цепь*. При потенциометрическом титровании происходит резкое изменение потен-

циала индикаторного электрода в точке эквивалентности в процессе реакции нейтрализации.

Потенциометрическое титрование также применяют для определения точки эквивалентности в реакциях осаждения, комплексообразования, окисления и восстановления. По сравнению с индикаторным титрованием этот метод является более точным, позволяет титровать окрашенные и мутные растворы, позволяет за один прием определять несколько веществ, имеющих в растворе. При потенциометрическом титровании возможна автоматизация процесса титрования, что дает возможность вести непрерывный контроль производственного процесса.

7.4 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия представляет собой разрушение металлов вследствие физико-химического воздействия внешней среды. При этом металл переходит в окисленное (ионное) состояние и теряет присущие ему свойства. Ущерб от коррозии связан с потерей примерно 10% ежегодно выплавляемого количества металла, выходом из строя оборудования, ухудшением качества выпускаемой продукции, затратами на антикоррозионные мероприятия и другие.

По механизму различают два вида коррозии металлов: *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия – это взаимодействие поверхности металла с окружающей средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических процессов на границе фаз. Механизм этого вида коррозии заключается в диффузии атомов или ионов металла сквозь постепенно утолщающуюся пленку продуктов коррозии (например, окарины) и встречной диффузии атомов или ионов окислителя (например, кислорода). Часто подобные процессы протекают при высокой температуре и роль окислителя играют различные агрессивные газообразные вещества. Такой вид химической коррозии называется *газовой коррозией*.

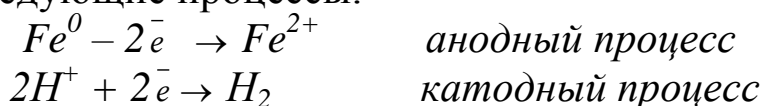
Электрохимическая коррозия – это взаимодействие металлов с электролитами в виде водных растворов с образованием гальваниче-

ской пары. В механизме электрохимической коррозии различают следующие процессы:

- *анодный процесс* – переход металла в виде ионов в раствор с оставлением эквивалентного количества электронов в металле;
- *катодный процесс* – переход электронов, появившихся в металле, к какому-нибудь *деполяризатору*.

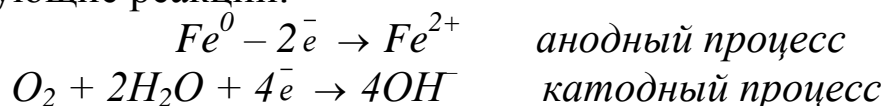
В зависимости от того, что играет роль деполяризатора катода, различают три вида электрохимической коррозии металлов.

Коррозия с водородной депляризацией катода происходит в растворах кислот. Например, если контактирующие друг с другом железную и медную пластинки погрузить в раствор кислоты, то на электродах протекают следующие процессы:



Роль деполяризатора катода играют ионы водорода.

Коррозия с кислородной депполяризацией катода наблюдается в том случае, если в растворе содержится электролит, ионы которого обладают более низким окислительным потенциалом, чем молекулярный кислород. Если контактируют железо с медью, то на электродах протекают следующие реакции:



Деполяризацию катода вызывает молекулярный кислород.

Коррозия с окислительной депполяризацией катода происходит, если контактирующие металлы погружены в раствор с каким-либо окислителем. Тогда на аноде происходит разрушение более активного металла, а на катоде восстанавливается окислитель.

Меры защиты металлов от коррозии. Широко применяются 4 метода защиты от коррозии металлических конструкций.

Создание изолирующих пленок на металле. Для работы в условиях высоких температур рекомендуется *поверхностное или объемное легирование*. При объемном способе легирующий металл легко диффундирует к поверхности и образует там устойчивую оксидную пленку (например, *Cr* и *Ni* в нержавеющей сталях). Поверхностное легирование заключается в насыщении поверхности данного сплава металлом, способным образовать прочную оксидную пленку. Сюда

относятся *алитирование* – насыщение алюминием и *силицирование* – насыщение кремнием.

Для работы при относительно невысоких температурах на поверхность наносят металлические или неметаллические покрытия. *Металлические покрытия* бывают двух типов: *катодное покрытие*, если покрывающий металл менее активен, чем защищаемый металл (например, луженое железо) и *анодное покрытие*, если поверхностная пленка состоит из более активного металла (оцинкованное железо). Неметаллические покрытия наносятся химическим способом (фосфатирование, оксидирование) и механическим способом – нанесение слоя эмали, смазки, краски, лака и органических полимерных материалов.

Понижение агрессивности воздействующей среды. Сюда относятся применение ингибиторов коррозии, регулирование pH растворов и удаление из них агрессивных ионов типа Cl^- и растворенного кислорода, удаление катализаторов коррозии, использование инертных газов или создание вакуума.

Электрохимическая защита. Этот метод основан на создании на защищаемом металле небольшого отрицательного потенциала, способного препятствовать выходу ионов металла в агрессивную среду. По способу создания потенциала на металле различают *катодную защиту* и *протекторную защиту*. При *катодной защите* защищаемый металл подключается к отрицательному полюсу источника постоянного тока, а к положительному полюсу – лом какого-нибудь металла, который будет постепенно разрушаться. *Протекторная защита* основана на образовании гальванического элемента, у которого роль катода выполняет защищаемый металл. С этой целью к защищаемому металлу подсоединяют более активный металл (например, сплав магния), который играет роль анода и постепенно разрушается.

Конструкционная защита предусматривает выбор соответствующего для данных условий эксплуатации конструкционного материала и исключает места скопления агрессивных веществ в конструкции оборудования.

8 АДСОРБЦИЯ

Адсорбция – это самопроизвольное изменение концентрации вещества на поверхности раздела двух фаз в гетерогенной системе. Адсорбция наблюдается на границах раздела: газ – жидкость, жидкость – жидкость, газ – твердое тело и жидкость – твердое тело.

8.1 ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТЕЙ

В гетерогенных системах, состоящих из двух и более фаз, большее значение имеют так называемые *поверхностные явления*. Они обусловлены тем, что любая поверхность раздела между фазами отличается по своим физико-химическим свойствам от внутренних частей обеих граничащих фаз. Молекула или ион, находясь в объеме, испытывают со всех сторон одинаковое воздействие от окружающих молекул или ионов. Поверхностные же молекулы или ионы имеют часть ненасыщенных, неиспользованных сил притяжения, вследствие чего на поверхности появляется некоторый запас *свободной поверхностной энергии (G)*.

Если твердое вещество находится в компактной форме, то оно имеет небольшую поверхность и наличием поверхностной энергии можно пренебречь. Однако при его дроблении общая поверхность увеличивается. Например, площадь граней куба с длиной ребра в 1 см равна 6 см². Если его разделить на кубики с длиной ребра 10⁻³ см, то общая площадь поверхности становится равной 6000 см². Вместе с ней растет и запас свободной поверхностной энергии, которой уже нельзя пренебречь.

Для количественной характеристики степени раздробленности (*степени дисперсности*) вещества введен параметр *удельная поверхность s_o*, которая представляет собой отношение общей поверхности всех частиц *S* к объему *V* или к массе *m* вещества, подвергнутого дроблению $s_o = S/V$ или $s'_o = S/m$

В случае жидкостей поверхностная энергия играет роль и при малой удельной поверхности. Запас свободной поверхностной энер-

гии (G) в жидкостях определяется величиной поверхностного натяжения (σ) и площадью поверхности раздела фаз (S):

$$G = \sigma S.$$

В системах, обладающих запасом свободной энергии, самопроизвольно могут идти только такие процессы, которые сопровождаются уменьшением свободной энергии ($\Delta G < 0$). Одним из таких процессов, протекающих на границе раздела фаз, является *адсорбция*.

8.2 ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Поглощение каким-либо веществом других веществ называется *сорбцией*. Процесс сорбции называется *адсорбцией*, если поглощение происходит только на поверхности. *Адсорбент* – вещество, на поверхности которого происходит изменение концентрации поглощаемого вещества. *Адсорбат* – это адсорбированное вещество, а *адсорбтив* – вещество, молекулы которого могут адсорбироваться.

В некоторых случаях поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя. Тогда сорбция называется *абсорбцией*. Например, при пропускании паров аммиака над водой молекулы NH_3 проникают в объем воды, образуя раствор.

Сорбция может ограничиваться только взаимодействием за счет *физических сил (ван-дер-ваальсовых сил)* (раздел 1.1) или сопровождаться образованием *водородных связей*. Если в процессе сорбции за счет возникновения новых химических связей образуется новое вещество, то она называется *хемосорбцией*.

Адсорбционные процессы имеют ряд общих свойств. Например, все они характеризуются *малой энергией активации (низким энергетическим барьером)* и протекают с большой скоростью.

Процесс адсорбции *обратим*. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*. При десорбции молекулы адсорбата в результате теплового движения выходят за пределы действия сил притяжения поверхностных атомов или молекул адсорбента и покидают его поверхность. При постоянной температуре очень быстро устанавливается динамическое равновесие между процессами адсорбции и десорбции, которое характеризуется равенством скоростей $v_{адс.} = v_{дес.}$

Адсорбционные процессы *экзотермичны*. Поэтому согласно принципу Ле-Шателье их выгодно проводить при более низких температурах. В случае физической адсорбции $\Delta H_{\text{адс}}$ сравнительно небольшая величина, составляющая от 5 (для простых молекул) до 80 (для больших молекул) кДж/моль. Тепловые эффекты хемосорбции близки к тепловым эффектам химических реакций (50...200 кДж/моль).

Адсорбция носит *избирательный характер*. Например, в противогазах активированный уголь хорошо адсорбирует хлор, но не поглощает угарный газ CO . Поэтому при тушении пожаров угольные противогазы не применяются.

На основе экспериментов установлено, что толщина адсорбционных слоев может быть равной диаметру одной молекулы (мономолекулярные), двух молекул (бимолекулярные) или нескольких молекул (полимолекулярные).

8.3 АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ГАЗ-ЖИДКОСТЬ

Есть вещества, молекулы которых выталкиваются из объема раствора на его поверхность. Органические вещества, содержащие длинный углеводородный радикал и полярные группы ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ и другие), располагаются на поверхности определенным образом. Например, если в воде растворить стеарат натрия $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, то ионная часть $-\text{COO}^-$ образует связь с молекулами воды поверхности, то есть насыщает ненасыщенные связи поверхности, а неполярный углеводородный радикал $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$ будет находиться в воздухе. Насыщение ненасыщенных связей поверхности приводит к снижению свободной поверхностной энергии. Так как при этом площадь поверхности не изменяется, то происходит уменьшение поверхностного натяжения σ . Например, 0,005 М раствор додецилсульфата натрия, входящего в состав моющих средств, имеет поверхностное натяжение 45 мН/м (миллиньютон на метр), в то время как для чистой воды $\sigma=72,6$ мН/м.

Вещества, способные адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и понижать вследствие этого их поверхностную энергию (по-

верхностное натяжение), называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). По своим физико-химическим свойствам они делятся на три группы: молекулярные, ионогенные-анионоактивные и ионогенные-катионоактивные.

Неорганические электролиты, растворяясь в воде, наоборот, несколько повышают поверхностное натяжение. Ионы электролитов уходят с поверхностного слоя вглубь раствора, что приводит к уменьшению концентрации растворенного вещества в поверхностном слое. Такие вещества называются *поверхностно-неактивными веществами*.

Количественное соотношение между концентрацией растворенного вещества, величиной адсорбции и поверхностным натяжением дает *адсорбционное уравнение Гиббса*:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC},$$

где Γ – избыток растворенного вещества в поверхностном слое по сравнению со слоем в объеме раствора, кмоль/м²; σ – поверхностное натяжение, Н/м; C – молярная концентрация растворенного вещества, кмоль/м³; R – универсальная газовая постоянная; T – температура раствора, К; $d\sigma/dC$ – изменение поверхностного натяжения с концентрацией.

Из уравнения Гиббса следует, что если $d\sigma/dC < 0$, то $\Gamma > 0$ (положительная адсорбция). При $d\sigma/dC > 0$ $\Gamma < 0$ (отрицательная адсорбция).

Адсорбция поверхностно-активных веществ на поверхности жидкостей облегчает вспенивание и эмульгирование, отмывание грязи, повышает прочность пены, устойчивость эмульсий и т.д.

8.4 АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ГАЗ-ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Количество газа, адсорбированного определенным количеством адсорбента, зависит от природы газа, его давления и температуры. Кривая зависимости количества адсорбированного вещества от давления (концентрации) при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции* (рисунок 10). Вид изотермы адсорбции показывает, что в области невысоких давлений количество адсорбированного

вещества прямо пропорционально давлению газа. Дальнейшее повышение давления тоже увеличивает количество адсорбированного газа, но уже в меньшей степени. При достаточно высоких давлениях кривая стремится к прямой, параллельной оси абсцисс. При этом достигается полное насыщение поверхности адсорбента мономолекулярным слоем адсорбтива и дальнейшее повышение давления газа уже не влияет на его адсорбцию.

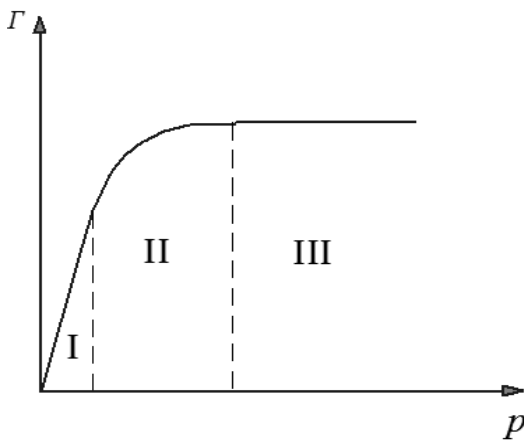


Рисунок 10 Изотерма адсорбции

Для математического описания изотермы адсорбции в области средних давлений (область II на рисунке 10) применяют *уравнение Фрейндлиха*:

$$\Gamma = Kp^{\frac{1}{n}},$$

где Γ — количество адсорбата, приходящееся на единицу массы адсорбента (удельная адсорбция); p — давление газа над адсорбентом; K и $1/n$ — константы адсорбции, характерные для данного процесса адсорбции.

Если прологарифмировать уравнение Фрейндлиха, получается выражение

$$\lg \Gamma = \lg K + \frac{1}{n} \lg p,$$

из которого можно найти значения констант K и $1/n$. Для этой цели экспериментально находят несколько значений Γ при разных p и строят график зависимости в координатах $\lg \Gamma = f(\lg p)$. При этом получается прямая линия, отсекающая на оси ординат отрезок, равный $\lg K$, а тангенс угла наклона прямой по отношению к абсциссе дает значение $1/n$. Зная параметры K и $1/n$, можно расчетным путем опре-

делить величину удельной адсорбции при данном значении давления в области средних давлений.

Изотермы адсорбции в области низких (I) и высоких (II) давлений лучше описываются *уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра*:

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

где Γ – количество молей адсорбированного вещества 1 кг адсорбента; Γ_{∞} – количество молей адсорбтива, необходимое для образования мономолекулярного слоя на всей поверхности адсорбента; p – давление газа; b – константа, характерная для данного вида адсорбции.

Для определения параметров K и a_{∞} уравнение Ленгмюра преобразуют и получают зависимость

$$\frac{p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot p$$

где p – парциальное давление адсорбтива в системе после установления адсорбционного равновесия.

Измеряют несколько значений Γ_i при разных p_i . Строят график зависимости $\frac{p}{\Gamma} = f(p)$, который имеет вид прямой линии, не проходящей через начало координат. Тангенс угла наклона прямой дает значение $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$.

При малых давлениях газа, когда $p \ll 1/b$ и $bp \ll 1$, количество адсорбированного вещества пропорционально давлению $\Gamma = \Gamma_{\infty} bp$, что соответствует начальному участку изотермы адсорбции. В области высоких давлений $p \gg 1/b$ и $bp \gg 1$. Тогда $\Gamma = \Gamma_{\infty}$, то есть количество адсорбированного вещества от давления уже не зависит, что соответствует конечной части изотермы адсорбции, которая параллельна оси абсцисс.

При относительно высоких давлениях газа возможно образование полимолекулярных адсорбционных слоев на поверхности адсорбента. Для описания изотермы полимолекулярной адсорбции применяется *уравнение БЭТ*, получившее такое название по начальным буквам фамилий предложивших его исследователей (С.Брунауэр, П.Х.Эммет и Э.Теллер):

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)p}{CV_m p_0},$$

где p – давление газа над адсорбентом; p_0 – давление насыщенного пара; V – объем адсорбированного газа; V_m – объем газа, необходимый для образования мономолекулярного слоя; C – константа, характерная для данного вида адсорбции. Построив по экспериментальным данным график зависимости $\frac{p}{(p_0 - p)V}$ от p/p_0 , находят параметры C и V_m .

Параметр V_m представляет особый интерес, так как исходя из него можно определить удельную поверхность адсорбента s_o по формуле:

$$s_o = 2,68 \cdot 10^{19} V_m A,$$

где A – площадь, занимаемый одной молекулой адсорбата. Величина A определена с достаточной точностью для ряда газов и имеется в справочной литературе.

8.5 АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ-ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Это более сложный случай адсорбции, поскольку происходит поглощение из раствора одновременно и растворителя, и растворенного вещества. Различают *молекулярную адсорбцию* и *ионную адсорбцию*.

Молекулярная адсорбция. Исследование зависимости адсорбции неэлектролитов из растворов показывает, что вид изотермы адсорбции примерно такой же, как при адсорбции из газовой фазы. Поэтому зависимость удельной адсорбции от концентрации при средних значениях концентрации часто описывают уравнением Фрейндлиха:

$$\Gamma = KC^{\frac{1}{n}},$$

где C – концентрация неэлектролита в растворе.

При низких и высоких концентрациях применяют уравнение Ленгмюра в виде:

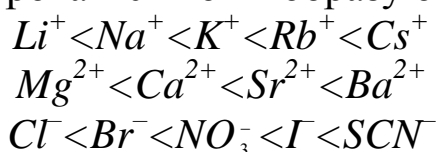
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{1 + bC}.$$

Если имеется растворитель и растворенное вещество, то преимущественно будет адсорбироваться тот из них, у которого больше значение *теплоты смачивания* данной поверхности.

Теплота смачивания – это количество теплоты, выделенное при адсорбции одним граммом порошкообразного адсорбента данной жидкости.

Таким образом, если растворитель хорошо смачивает поверхность адсорбента, то молекулы растворенного вещества будут адсорбироваться в меньшей степени и, наоборот, если растворитель имеет относительно невысокую теплоту смачивания данного адсорбента, то растворенное вещество будет хорошо адсорбироваться из раствора.

Ионная адсорбция. Ионная адсорбция сложнее молекулярной адсорбции. Адсорбция ионов в значительной степени зависит от природы адсорбента. Как правило, из раствора адсорбируются преимущественно ионы только одного вида, то есть происходит поглощение либо катионов, либо анионов. На адсорбируемость иона влияют его заряд, масса и степень гидратации. Способность адсорбироваться возрастает с увеличением массы и заряда иона. Толстая сольватная оболочка иона ослабляет адсорбируемость иона. По возрастанию способности адсорбироваться ионы образуют следующие ряды:



Различают три типа ионной адсорбции: 1) *эквивалентная*; 2) *обменная*; 3) *специфическая (избирательная)*.

Эквивалентная адсорбция происходит, если поглощаются эквивалентные количества, как катионов, так и анионов. Следовательно, можно говорить, что молекула электролита поглощается целиком. Механизм адсорбции заключается в следующем. Адсорбент поглощает из раствора один из видов ионов электролита, который притягивает к поверхности свой противоион из раствора. Такая адсорбция характерна для слабых электролитов.

Сущность *обменной адсорбции* заключается в том, что адсорбент поглощает из раствора ионы одного знака, то есть или катионы, или анионы, причем это поглощение сопровождается одновременным переходом из адсорбента в раствор эквивалентного количества ионов того же знака. Обменная адсорбция называется *гидролитической адсорбцией*, если взамен поглощаемого иона нейтральной соли адсорбент отдает в раствор эквивалентное количество ионов H^+ или OH^- .

При обменной адсорбции удельная адсорбция поглощаемого и вытесняемого ионов в состоянии адсорбционного равновесия описывается уравнением Никольского:

$$\frac{z_1 \sqrt{\Gamma_1}}{z_2 \sqrt{\Gamma_2}} = K \frac{z_1 \sqrt{C_1}}{z_2 \sqrt{C_2}},$$

где Γ_1 и Γ_2 – удельная адсорбция поглощаемого и вытесняемого ионов в состоянии равновесия; C_1 и C_2 – равновесные концентрации этих ионов в растворе; Z_1 и Z_2 – величины заряда ионов (1, 2, 3 и т.д); K – константа обмена.

Специфической адсорбцией называется *избирательное* и *необменное* поглощение адсорбентом какого-либо иона из раствора. Обычно такая адсорбция проявляется, когда имеется адсорбент кристаллической структуры, а раствор содержит ион, входящий в состав кристалла адсорбента. Тогда ион из раствора переходит на поверхность, достраивая кристаллическую решетку адсорбента. Например, если поместить нерастворимые кристаллы AgI в раствор KI , ионы I избирательно и необменно адсорбируются кристаллами AgI , сообщая им отрицательный потенциал. Такие ионы, концентрация которых в растворе определяет величину потенциала на границе раздела фаз, называются *потенциалопределяющими ионами*.

Установлено, что роль потенциалопределяющих ионов могут играть не только ионы, входящие в состав кристалла, но и другие ионы, если их размер мало отличается от размера ионов кристаллической решетки. Например, для кристалла AgI потенциалопределяющими ионами могут быть ионы Br^- , Cl^- , CN^- , CNS^- , в то время как ионы NO_3^- , OH^- , PO_4^{3-} не могут адсорбироваться.

8.6 ЗНАЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Адсорбционные процессы имеют как теоретическое, так и практическое значение, так как широко распространены в природе.

Гетерогенный катализ тесно связан с адсорбцией. Легче всего реагенты адсорбируются на активных центрах твердого катализатора, где имеется избыток свободной поверхностной энергии. В некоторых случаях на этих участках может произойти хемосорбция с образованием поверхностных соединений. Все это приводит к предваритель-

ному ослаблению отдельных химических связей реагентов и облегчает дальнейшее их превращение (уменьшает энергию активации реакции).

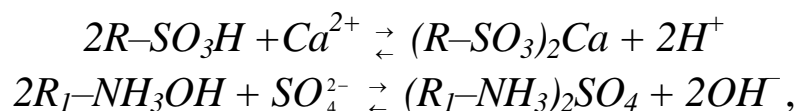
Для изменения ионного состава природных вод методом ионного обмена используют природные алюмосиликаты (*цеолиты*) или искусственно получаемые высокомолекулярные соединения – *ионообменные смолы* или *иониты*. Это нерастворимые в воде твердые вещества от желтого до черного цвета, изготавливаемые в виде зерен размером 0,2...2,0 мм. *Катиониты* – это ионообменные смолы, способные к обмену катионами между смолой и раствором. *Аниониты* же способны к обмену с раствором анионами. Катиониты содержат множество функциональных групп кислотного характера: $-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$ (из фенолов) и другие. Аниониты содержат основные группы: $-NH_2$, $=NH$, $=N-$.

Чем больше активных групп содержит ионит, тем выше его ионообменные свойства. В воде иониты набухают за счет проникновения молекул воды в их структуру и диссоциируют на ионы. В результате возникает *поликатион* или *полианион*. Известны также *амфотерные иониты*.

Емкость ионитов или *обменная способность* выражается в ммоль-экв. катионов или анионов, поглощаемых единицей массы ионита. У большинства ионитов она колеблется в интервале 3...10 ммоль-экв./г ионита.

Предварительно иониты подвергаются обработке соответствующими реагентами: катиониты обрабатываются кислотой, а аниониты – раствором щелочи. При этом катиониты переходят в *H*-форму, а аниониты – в *OH*-форму.

Если какой-либо раствор (например, раствор $CaSO_4$) пропускать через раствор катионита, а затем через раствор анионита можно практически обессолить его в результате протекания следующих ионообменных процессов:



то есть после прохождения через раствор катионита раствор становится кислым из-за появления ионов H^+ , а после прохождения через слой ио-

нита они нейтрализуются появляющимися в растворе ионами OH^- . В итоге, взамен соли $CaSO_4$ в растворе появляются молекулы воды.

Очистка воды ионитами имеет большое значение при питании котлов высокого давления, а также в ряде производств, где требуется исправление ионного состава растворов – в ликеро-водочной промышленности, сахарной промышленности, пивоварении, производстве фототоваров и лекарственных препаратов и другие. Существенную роль они играют в винодельческой и молочной промышленности. С их помощью удаляют ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} и Ca^{2+} , которые вызывают помутнение вин. При удалении Ca^{2+} из коровьего молока его свойства приближаются к свойствам женского молока, пригодного для питания грудных детей.

Действие *почвенного поглощающего комплекса (ППК)*, состоящего в основном из почвенных коллоидов, основано на явлении адсорбции. Высокорастворимая поверхность их обуславливает наличие избытка свободной поверхностной энергии, из-за чего ППК обладает способностью поглощать и удерживать питательные вещества. Затем в результате ионообменной адсорбции эти вещества могут десорбироваться в почвенный раствор и усваиваться растениями. Минеральные и органические почвенные коллоиды адсорбируют из почвенного раствора катионы растворенных электролитов. Поэтому способность почвы поглощать и удерживать питательные вещества измеряется параметром *емкости катионного обмена (ЕКО)*. ЕКО – это количество моль-эквивалентов катионов, поглощаемых 1 кг воздушно сухой почвы. Некоторые анионы также удерживаются в составе почвы (HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}). Однако это происходит по механизму эквивалентной адсорбции. Сначала почвенные коллоиды адсорбируют катионов. Затем поглощенные катионы притягивают из раствора и удерживают тех анионов, с которыми образуют мало-растворимые соединения.

Адсорбция играет чрезвычайно важную роль в биологических процессах. Роль адсорбции обусловлена наличием в организме большого количества различных поверхностей раздела – поверхности клеток, стенок сосудов, коллоидных частиц протоплазмы и поверхности раздела между организмом и средой. Действие ферментов также начинается с адсорбции субстрата на ферменте.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ.

9 КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

В коллоидной химии рассматриваются процессы образования и разрушения *дисперсных систем*, а также их характерные свойства, связанные в основном с поверхностными явлениями на границе раздела фаз в этих системах.

Особое значение коллоидной химии определяется тем, что многие природные тела – горные породы, организмы растений и животных, строительные и конструкционные материалы – являются дисперсными системами. Они встречаются во многих технологических процессах и процессах в природе, при которых происходит образование или разрушение дисперсных систем.

9.1 КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсной называется система, в которой одно вещество распределено в другом в виде частиц различных размеров. Среда, содержащая вещество в раздробленном состоянии, называется *дисперсионной средой*, а раздробленное и распределенное в ней вещество – *дисперсной фазой*.

По величине частиц все дисперсные системы условно делят на три группы: *грубодисперсные*, *коллоидные* и *молекулярно (ионно) – дисперсные*.

В *молекулярно (ионно)-дисперсных системах* (диаметр частиц меньше 10^{-8} м) дисперсная фаза раздроблена (*диспергировано*) до отдельных молекул и ионов. К таким системам относятся все водные растворы низкомолекулярных неэлектролитов и электролитов. Например, раствор глюкозы или *NaCl* в воде.

Коллоидные системы имеют частицы дисперсной фазы с диаметром от 10^{-8} до 10^{-6} м, которые представляют собой кристаллы или агрегаты молекул нерастворимых низкомолекулярных соединений, а также макромолекулы высокомолекулярных соединений (ВМС). Нерастворимые в воде кристаллы *AgCl*, имеющие размеры коллоидных

частиц, в определенных условиях могут находиться во взвешенном состоянии, не соединяясь друг с другом. Свойствами коллоидных систем обладают водные растворы полисахаридов и белков.

Частицы *грубодисперсных систем* имеют диаметр более 10^{-6} м. К таким системам относятся суспензии и эмульсии (например, молоко и суспензия почвы в воде).

Физико-химические свойства молекулярно (ионно)-дисперсных систем изучаются в курсе физической химии, а коллоидных и грубодисперсных систем – в курсе коллоидной химии.

9.2 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Сами коллоидные системы по характеру взаимодействия между дисперсионной средой и дисперсной фазой делятся на две группы: *лиофобные коллоиды* и *лиофильные коллоиды*.

Лиофобные коллоиды – это коллоидно-дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы инертны по отношению к дисперсионной среде, то есть силы взаимодействия молекул дисперсионной среды с поверхностью частиц дисперсной фазы незначительны. Если в качестве дисперсионной среды использована вода, то такие системы называются *гидрофобными коллоидами*. Лиофобные коллоиды образуются как из органических, так и из неорганических веществ, нерастворимых в данной среде. Поверхность их частиц обладает значительной свободной энергией. Поэтому лиофобные золи являются *термодинамически неустойчивыми системами*, то есть стремятся соединиться друг с другом для того, чтобы освободиться от избыточной поверхностной энергии. Соединению частиц можно препятствовать, если создать условия для адсорбирования на их поверхности ионов. В результате подобной адсорбции частицы дисперсной фазы избавляются от некоторой части свободной поверхностной энергии и приобретают одноименные заряды, что создает условия для обеспечения устойчивости частиц к взаимному слипанию (*агрегативная устойчивость*). Частица лиофобного коллоида с адсорбированными ионами электролита-стабилизатора образует *мицеллу*.

Лиофильные коллоиды характеризуются интенсивным взаимодействием молекул дисперсионной среды с макромолекулами дисперсной фазы. В *гидрофильных коллоидах* дисперсионной средой является вода. В результате такого взаимодействия выделяется значительное количество энергии в виде теплоты ($\Delta H < 0$), что приводит к существенному уменьшению свободной поверхностной энергии и переходу системы в более стабильное состояние. Следовательно, в лиофильных коллоидах роль стабилизатора, обеспечивающего агрегативную устойчивость, играют молекулы дисперсионной среды. Поэтому лиофильные коллоиды *образуются самопроизвольно* и являются *термодинамически устойчивыми системами*.

Коллоидная система может существовать в жидком виде (*золь*) и потерять свою текучесть в результате образования межчастичных связей (*гель*). В последнем случае в объеме сохраняется равномерное распределение частиц дисперсной фазы.

9.3 ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Лиофобные золи. Размеры частиц коллоидных систем занимают промежуточное положение между размерами частиц молекулярно (ионно)-дисперсными и грубодисперсными системами. Поэтому лиофобные золи можно получать либо путем конденсации молекул или ионов молекулярно (ионно)-дисперсных систем, либо диспергированием частиц грубодисперсных систем.

Метод диспергирования основан на раздроблении твердых частиц грубодисперсных систем до частиц коллоидного размера механическим размалыванием, электрическим распылением, действием ультразвука и *пептизацией*.

Механическое размалывание осуществляется с помощью специальных *коллоидных мельниц* и *шаровых мельниц*. В коллоидных мельницах быстро вращающиеся лопасти отбрасывают крупные частицы твердой фазы с высокой скоростью на неподвижные выступы, расположенные на внутренней стенке корпуса мельницы, что приводит к разрушению частиц. В шаровых мельницах грубодисперсная система загружается в полый цилиндр, внутри которого находятся гладко отполированные стальные или фарфоровые шары. При вращении ци-

линдра частицы дисперсной фазы попадают между шарами и растираются до размеров коллоидных частиц.

Электрическое распыление используется для получения золь пассивных металлов (Au, Ag, Pt и другие). Два электрода, изготовленные из металла, золь которого надо получить, опускают в дисперсионную среду (например, в воду) и создают между ними электрическую дугу. Металл испаряется до отдельных атомов, которые затем образуют агрегаты в объеме дисперсионной среды, имеющие размеры коллоидных частиц.

При *ультразвуковом методе* колебания ультразвука с частотой $10^5 \dots 10^6$ Гц создают внутри твердых частиц быстро сменяющиеся сжатия и расширения, что в результате приводит к разрушению крупной частицы с образованием частиц коллоидных размеров.

К методам диспергирования можно отнести *пептизацию*. Это процесс перехода частиц дисперсной фазы из состояния осадка во взвешенное состояние с образованием золя под действием особых веществ – *пептизаторов*. Катионы или анионы пептизатора адсорбируются на поверхности частиц свежеполученного рыхлого осадка. Частицы осадка приобретают одноименные заряды и переходят во взвешенное состояние, образуя золь. В данном случае разрушение частиц дисперсной фазы не происходит, а разрушаются только не очень прочные межчастичные связи.

Метод конденсации. Различают физические и химические методы конденсации.

При *физическом методе* осуществляют замену растворителя. Например, если к молекулярно-дисперсному раствору канифоли в спирте постепенно добавлять воду, то в полученном смешанном растворителе спирт-вода резко понижается растворимость смоляных кислот, из которых состоит канифоль. Молекулы этих кислот собираются в агрегаты, имеющие размеры коллоидных частиц.

Химический метод конденсации основан на образовании нерастворимых веществ в результате различных химических реакций: окисления, восстановления, обменного разложения, гидролиза и другие. Частицы образующихся нерастворимых веществ стабилизируются путем адсорбции определенных ионов из раствора.

Лиофильные золи. Лиофильные золи представляют собой растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) и образуются *самопроизвольно*. Например, если поместить кусочек желатина в воду, то он сначала набухает, а затем постепенно растворяется.

Набухание – это самопроизвольный процесс поглощения образцом ВМС низкомолекулярной жидкости – растворителя, приводящий к значительному увеличению объема и массы образца. Молекулы растворителя сольватируют макромолекулу, что приводит к отодвиганию их друг от друга и ослаблению сил взаимодействия между ними. Различают *ограниченное* и *неограниченное* набухание.

Ограниченное набухание наблюдается при наличии химических связей между отдельными макромолекулами (например, резина). При ограниченном набухании достигается максимальная или равновесная степень набухания, не меняющаяся во времени. *Степень набухания – это количество граммов жидкости, поглощенное одним граммом образца ВМС при ограниченном набухании.* Процесс набухания экзотермичен, так как при сольватации макромолекулы выделяется теплота. *Теплота набухания – это количество теплоты, выделившейся при ограниченном набухании одного грамма образца ВМС.* В связи с тем, что поглощенная жидкость находится в более уплотненном состоянии, объем набухшего тела оказывается меньше суммы объема образца ВМС до набухания и объема поглощенной жидкости (*явление контракции*).

Неограниченное набухание со временем приводит к образованию раствора ВМС. В данном случае можно говорить только о *теплоте растворения*. В большинстве случаев для процесса растворения ВМС $\Delta H < 0$. Кроме того, растворение сопровождается более беспорядочным расположением молекул в системе ($\Delta S > 0$). Из уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует, что при этих условиях $\Delta G < 0$, то есть процесс растворения ВМС идет самопроизвольно.

9.4 МЕТОДЫ ОЧИСТКИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Приготовленные золи необходимо очищать от содержащихся в них примесей электролитов. Электролиты понижают устойчивость золи и мешают изучению его свойств. Для очистки золь от примесей электролитов применяют несколько методов: *диализ, электродиализ, ультрафильтрация, электроультрафильтрация, ультрацентрифугирование.*

Диализ осуществляется в специальных установках – диализаторах, имеющих *полупроницаемые мембраны*, через которые свободно проходят ионы и молекулы дисперсионной среды, но задерживаются более крупные по размеру коллоидные частицы. Коллоидная система контактирует через полупроницаемую мембрану с растворителем, при этом происходит диффузия ионов через мембрану в растворитель. Периодически меняя растворитель, можно добиться достаточно глубокой очистки коллоидной системы. Диализ протекает очень медленно. Процесс ускоряется под действием электрического поля и применения проточной воды. Подобные усовершенствованные установки называются *электродиализаторами.*

Ультрафильтрацию проводят через полупроницаемые мембраны под давлением или создают разряжение для ее ускорения. При этом дисперсная фаза остается на фильтре, а дисперсионная среда с ионами образует фильтрат. Дисперсную фазу вновь можно перевести в другую чистую дисперсионную среду и получить очищенный золь. Ультрафильтрацию можно комбинировать с электродиализом. Этот комбинированный метод очистки получил название *электроультрафильтрация.*

Отделение дисперсной фазы от дисперсионной среды, содержащей примеси ионов, можно осуществлять в *ультрацентрифугах*, ротор которых вращается со скоростью 60000 об/мин и выше. Кювета содержит всего 0,5 мл коллоидного раствора. После осаждения дисперсионную среду осторожно удаляют из кюветы и вносят в нее чистую дисперсионную среду. В современных ультрацентрифугах осе-

дают не только частицы лиофобных зольей, но и молекулы белков и другие высокомолекулярные вещества.

9.5 МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем связаны с движением частиц дисперсной фазы. Наиболее важными свойствами являются *броуновское движение, диффузия, осмос и мембранное равновесие Доннана*.

9.5.1 БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

Броуновское движение – это беспорядочное, непрекращающееся движение частиц дисперсной фазы, вызываемое тепловым движением молекул дисперсионной среды. Оно впервые описано английским ботаником Р.Броуном (1827).

Интенсивность броуновского движения зависит только от температуры, вязкости среды и от размеров частиц. А.Эйнштейном и М.Смолуховским предложено уравнение для определения среднего значения среднеквадратичного смещения $\overline{\Delta x^2}$ шарообразной частицы в определенном, но произвольно выбранном направлении:

$$\overline{\Delta x^2} = \frac{RT}{3\pi r \eta N_A} t,$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура золя, К; η – вязкость дисперсионной среды; r – радиус частицы; N_A – число Авогадро; t – время наблюдения.

Вследствие беспорядочности движения необходимо усреднять не сами смещения или их проекции, а квадраты этих величин, так как смещения одинаковой величины, но противоположные по знаку, равновероятны и при усреднении дают нуль.

9.5.2 ДИФФУЗИЯ

Диффузия – это самопроизвольный процесс переноса вещества в объеме, приводящий к установлению равновесного распределения концентраций в результате беспорядочного теплового движения частиц дисперсной фазы. Диффузия заканчивается с достижением равномерного распределения частиц по объему. Следовательно, она возможна только в системах, где имеется градиент концентрации. Процесс диффузии подчиняется закону Фика, который описывается следующим математическим уравнением:

$$dm = -D \frac{dC}{dx} S dt,$$

где dm – масса переместившегося вещества; S – площадь сечения, через которое идет диффузия; dt – время; dC/dx – градиент концентрации в направлении переноса вещества; D – коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии для шарообразных частиц определяется соотношением:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r},$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура; η – вязкость среды; r – радиус частицы.

Из последней формулы видно, что коэффициент диффузии, характеризующий скорость диффузии, обратно пропорционален размеру диффундирующих частиц. По этой причине скорость диффузии коллоидных частиц в сотни и тысячи раз меньше, чем скорость диффузии в молекулярно (ионно)-дисперсных системах. Определив величину D опытным путем, из формулы для коэффициента диффузии можно найти размер коллоидных частиц.

Диффузия играет важную роль во многих технологических процессах: дублении кожи, выделке меха, крашении тканей и другие. Подчеркивая роль процесса диффузии, коллоидный раствор, образующийся после извлечения сахарозы из сахарной свеклы, называют *диффузионным соком*.

9.5.3 ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

В коллоидных системах, как и в молекулярно-дисперсных системах, наблюдается явление осмоса. Однако оно менее выражено в коллоидных системах. Например, осмотическое давление 1%-ного раствора сахарозы достигает $6,4 \cdot 10^4$ Па, а осмотическое давление 1%-ного золя As_2S_3 при той же температуре составляет всего 3,5 Па.

Осмотическое давление в коллоидных системах вычисляется по уравнению:

$$P_{осм} = \frac{\nu}{VN_A} RT,$$

где ν – число коллоидных частиц в объеме V ; N_A – число Авогадро ($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$); R – универсальная газовая постоянная; T – температура коллоидной системы. Отношение $\nu/(VN_A)$ дает молярную концентрацию коллоидных частиц в системе.

Небольшое осмотическое давление коллоидных систем позволяет провести процессы очистки различных растворов от содержания в них коллоидных частиц методом обратного осмоса. При этом к растворам, содержащим коллоидные частицы, прилагается внешнее давление, которое выше осмотического давления, вычисленного по приведенному выше уравнению. Дисперсионная среда проходит через полупроницаемую мембрану в другую ее сторону, очищаясь от коллоидных частиц.

Обратный осмос используют и в случае, когда необходимо концентрировать коллоидный раствор путем удаления из него растворителя.

9.5.4 МЕМБРАННОЕ РАВНОВЕСИЕ ДОННАНА

Мембранное равновесие – это равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов. Это явление детально изучено и теоретически описано Ф.Д.Доннаном.

Пусть раствор какой-либо соли с концентрацией C_1 , например, Na^+A^- , где A^- высокомолекулярный анион, не способный к диффузии через мембрану (так называемый *недиализуемый ион*), отделен с по-

мощью последней от раствора $NaCl$, имеющего концентрацию C_2 , причем $C_2 > C_1$. Через некоторое время часть ионов (x) Na^+ и Cl^- пройдет через мембрану в сторону коллоидного раствора в результате диффузии и установится равновесное состояние. При равновесии концентрации ионов будут иметь следующие значения: в коллоидном растворе – $[Na^+]_1 = C_1 + x$, $[Cl^-]_1 = x$, $[A^-] = C_1$; во внешнем растворе останется – $[Na^+]_2 = C_2 - x$, $[Cl^-]_2 = C_2 - x$.

В состоянии равновесия по обе стороны мембраны сохраняется электронейтральность. Это означает, что в коллоидном растворе $[Na^+]_1 = [Cl^-]_1 + [A^-]$ и в растворе $NaCl$ $[Na^+]_2 = [Cl^-]_2$.

Согласно термодинамическому условию равновесного состояния, произведение концентраций анионов и катионов $NaCl$ по обе стороны мембраны должны быть равны между собой:

$$[Na^+]_1 \cdot [Cl^-]_1 = [Na^+]_2 \cdot [Cl^-]_2.$$

Откуда следует:

$$(C_1 + x)x = (C_2 - x)^2.$$

Из последнего соотношения получается выражение для x :

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2},$$

из которого находят долю $NaCl$, перешедшего через мембрану в сторону коллоидного электролита Na^+A^- :

$$\frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}.$$

Последнее уравнение позволяет сделать ряд важных выводов. Если коллоидный раствор контактирует через полупроницаемую мембрану с раствором высокой концентрации ($C_2 \gg C_1$), то величиной C_1 можно пренебречь. Тогда $x/C_2 = 1/2$. Это означает, что электролит распределяется поровну по обе стороны мембраны.

Когда концентрация внешнего электролита незначительна ($C_2 \ll C_1$), то $x/C_2 = 0$. Согласно этому условию, электролит практически не проникает в коллоидный раствор.

Доннаном было показано, что полученные соотношения ионных концентраций сохраняются и в более сложных системах, когда, например, присутствует несколько диффундирующих электролитов или диффундирующие ионы многовалентны.

Мембранное равновесие имеет практическое значение во всех процессах, связанных с использованием мембранных технологий, которые находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности. Мембранное равновесие устанавливается и при взаимодействии клетки с внешним раствором.

9.6 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Оптические свойства коллоидных систем значительно отличаются от грубодисперсных и молекулярно (ионно)-дисперсных систем. В коллоидных системах частицы дисперсной фазы имеют размеры меньше 10^{-6} м, а длина волны видимой части спектра находится в пределах от $4 \cdot 10^{-7}$ до $7 \cdot 10^{-7}$ м. Поэтому они не отражают свет как грубодисперсные системы, а *рассеивают* проходящие через них лучи. Световые волны огибают частицу, рассеивая световые лучи разной длины в разных направлениях.

Зависимость интенсивности светорассеяния от различных факторов описывается *формулой Рэлея*:

$$I = I_0 K \frac{vV^2}{\lambda^4},$$

где I – интенсивность рассеянного света в направлении, перпендикулярном к лучу падающего света; I_0 – интенсивность падающего света; K – константа, зависящая от разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; V – объем одной частицы; v – число частиц в единице объема (численная концентрация); λ – длина волны падающего света.

Из формулы Рэлея следует, что интенсивность рассеяния света прямо пропорциональна квадрату объема частицы и обратно пропорциональна длине волны падающего света в четвертой степени. Если источник света содержит излучения разной длины волны (белый свет), то наиболее сильно будут рассеиваться излучения, имеющие наиболее короткие длины волн (фиолетовые и синие). Поэтому рассеянный свет от источника белого света должен иметь голубой оттенок.

На основе явления рассеяния света объясняются такие оптические свойства коллоидных систем, как *эффект Фарадея-Тиндаля*,

опалесценция и окраска. На явлении светорассеяния основаны такие методы исследования, как *ультрамикроскопия* и *нефелометрия*.

Эффект Фарадея-Тиндаля. Если в темноте световой луч пропустить через прозрачный коллоидный раствор, то в золе появляется характерный светящийся конус. Это явление впервые наблюдал М.Фарадей на золе золота (1857), а затем его более подробно исследовал Д.Тиндаль (1869). Подобное явление наблюдается при прохождении луча света в темном запыленном помещении. В молекулярно (ионно)-дисперсных системах это явление не наблюдается. Например, из внешне одинаковых систем - золя берлинской лазури и раствора $CuSO_4$ - только золь дает эффект Фарадея-Тиндаля.

Таким образом, эффект Фарадея-Тиндаля позволяет решить вопрос, является ли данная дисперсная система коллоидной или молекулярно (ионно)-дисперсной.

Опалесценция. *Опалесценция – это различие окраски при рассматривании коллоидных систем в проходящем свете и рассеянном свете.* Например, гидрозолы $AgCl$, серы и канифоли в проходящем свете имеют красновато-желтый оттенок, а при наблюдении сбоку – голубоватый. Это объясняется тем, что красные и желтые лучи, имеющие большую длину волны, мало рассеиваются и проходят через золь, а фиолетовые и синие лучи (с меньшей длиной волны) хорошо рассеиваются.

Окраска зольей. Большинство коллоидных систем имеет яркую окраску от белого до черного, причем интенсивность ее в десятки и сотни раз больше, чем у молекулярно (ионно)-дисперсных систем. Причем один и тот же золь может иметь различную окраску в зависимости от дисперсности (*полихромия*). Например, грубодисперсные гидрозолы золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко красную окраску.

Ультрамикроскопия. Коллоидны частицы невозможно разглядеть через обычный микроскоп. Это связано с тем, что интенсивность рассеянного частицами света очень мала и они незаметны на фоне проходящего света. Поэтому, чтобы разглядеть частицу золя, используют боковое освещение. В этом случае каждая частица является источником рассеянного света и наблюдается в виде светящейся точки

на темном фоне. Сконструированный на этом принципе прибор называется *ультрамикроскопом*.

При наблюдении в ультрамикроскоп частицы золя видны как светящиеся точки на темном фоне, находящиеся в состоянии броуновского движения. Так как в ультрамикроскоп видна не сама частица, то световое изображение ее не дает представления об истинных размерах и форме самих частиц. Поэтому для определения размера частицы используют методику, основанную на подсчете числа частиц n в объеме V . Тогда число частиц в единице объема будет $\nu = n/V$. Если известна массовая концентрация дисперсной фазы ν_m , то можно определить массу m_1 и объем отдельной частицы V_1 :

$$m_1 = \frac{\nu_m}{\nu} \quad \text{и} \quad V_1 = \frac{m_1}{\rho},$$

где ρ – плотность дисперсной фазы.

По этим параметрам можно найти длину ребра куба l , если частица имеет кубическую форму:

$$l = \sqrt[3]{\frac{\nu_m}{\nu \cdot \rho}}$$

или диаметр частицы, если она имеет сферическую форму.

Таким образом, по данным подсчета частиц с помощью ультрамикроскопа, можно определить размеры коллоидных частиц.

Нефелометрия. *Нефелометрия – это метод количественного химического анализа, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного или поглощенного частицами дисперсной фазы, с помощью которого определяется дисперсность частиц коллоидной системы.*

В нефелометрах определяют относительную интенсивность рассеянного света в исследуемом растворе по сравнению с интенсивностью света в стандартном растворе.

Нефелометр имеет два одинаковых цилиндрических сосуда, один из которых заполняется исследуемым золем, а другой – стандартным золем. Сосуды освещаются сбоку. Рассеянный свет попадает в оптическую часть прибора. Если золи имеют различные концентрации, то интенсивности светорассеяния будут различны и в окуляр будут видны два различно освещенных полукруга – один темнее, другой светлее. Регулируя отношение высот столбов золей можно до-

биться одинаковой освещенности обоих полей в окуляре. Это означает, что в обоих столбах жидкости содержится одинаковое число частиц.

Таким образом, при условии, что освещенность обоих полукругов одинакова, отношение высот столбов жидкости должно быть обратно пропорционально числу частиц в единице объема:

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{v_2}{v_1},$$

где h_1 и h_2 – высота жидкости в сосудах; v_1 и v_2 – численные концентрации золь.

Из приведенного соотношения находят концентрацию золя в исследуемом образце.

9.7 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Наличие электрических свойств частиц дисперсной фазы впервые доказал профессор Московского университета Ф.Ф.Рейс (1807). Дальнейшее исследование позволили установить, что частицы лиофобных золь имеют *мицеллярное строение*. Электрические свойства лиофобных золь объясняют исходя из строения мицеллы.

Поведение растворов ВМС также позволяет предположить наличие электрического заряда макромолекул, появляющегося по тем или иным причинам.

9.7.1 МИЦЕЛЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ СТОЕНИЯ ЧАСТИЦ ЛИОФОБНОГО ЗОЛЯ

Мицелла содержит нерастворимое в данной дисперсионной среде *ядро*. Ядро представляет собой *нейтральный микрокристалл*. Если взять таблицу растворимости солей и оснований в воде, то все нерастворимые соединения могут образовать ядра соответствующих мицелл. Например, имеется микрокристалл $BaSO_4$, который можно рассматривать как состоящий из большого числа молекул ($mBaSO_4$).

Поверхность ядра обладает запасом свободной поверхностной энергии. Поэтому при контакте такого нерастворимого микрокристалла с раствором электролита происходит *специфическая адсорбция* ионов из раствора на поверхности ядра.

На твердой поверхности ядра лиофобного золя предпочтительно адсорбируются те ионы электролита, которые имеются в составе самого ядра.

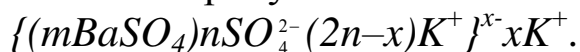
Эти ионы сообщают коллоидной частице положительный или отрицательный потенциал и называются *потенциалопределяющими ионами*. Роль потенциалопределяющих ионов могут играть любые ионы, которые образуют с ионами, входящими в кристаллическую решетку, труднорастворимые соединения.

Следовательно, для микрокристалла ($mBaSO_4$) роль *электролита-стабилизатора* могут играть любые растворимые в воде сульфаты или любые растворимые в воде соли бария. Пусть электролитом-стабилизатором является K_2SO_4 . Тогда ядро с потенциалопределяющими ионами записывают как $(mBaSO_4)nSO_4^{2-}$. Заряд этой частицы равен $-2n$.

Такая отрицательно заряженная частица в растворе притягивает к себе противоположно заряженные ионы $2nK^+$. Часть *противоионов* ($2n-x$) прочно связывается электрическими и адсорбционными силами и входят в *адсорбционный слой*. Ядро с адсорбционным слоем называется *частицей* или *гранулой*:

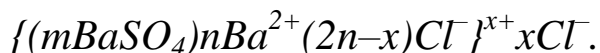


В устойчивых золях гранула имеет определенный заряд, причем, *знаки заряда гранулы и потенциалопределяющих ионов одинаковы*. В случае золя $BaSO_4$ потенциалопределяющие ионы SO_4^{2-} имеют отрицательные заряды, и гранула имеет минус заряд величиной $-x$, равной недостающему количеству противоионов, необходимых для полной нейтрализации зарядов потенциалопределяющих ионов. Поэтому оставшаяся часть противоионов xK^+ формирует *диффузный слой*, ионы которого имеют слабые связи с гранулой:



Образованная таким образом *электронейтральная частица* называется *мицеллой*. Она определяет все основные свойства коллоидной системы.

Если взять в качестве электролита-стабилизатора $BaCl_2$, то строение мицеллы будет другим, и гранула будет иметь положительный знак заряда:



9.7.2 МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ЧАСТИЦ РАСТВОРОВ ВМС

Согласно молекулярной теории, растворы высокомолекулярных соединений содержат отдельные не связанные друг с другом макромолекулы, которые имеют форму свернутых в клубок нитей. Сольватная оболочка по длине макромолекул неодинакова. Она толще в районе полярных функциональных групп и тоньше (или отсутствует) в других участках молекулы. Пространственная форма этих макромолекул постоянно меняется в результате теплового движения, но в среднем она остается в форме эллипсоида вращения с отношением осей примерно 1:10.

При не слишком большой длине макромолекулы клубок не плотен и сквозь него могут пройти молекулы растворителя. Но с увеличением длины молекулы клубок становится более плотным и неспособным пропускать через себя молекул растворителя.

На поверхности молекулярного клубка по разным причинам могут появляться заряды.

Во-первых, макромолекула сама может содержать некоторое количество ионогенных групп ($-COOH$, $-SO_3H$, $-NH_3OH$ и другие), которые в растворе могут диссоциировать на ионы. Например, в белках группы $-COO^-$ сообщают отрицательный заряд, а положительный заряд им придают группы $-NH_3^+$. Нуклеиновые кислоты отрицательно заряжены за счет диссоциации фосфатных групп.

Во-вторых, макромолекулы могут связывать своими полярными функциональными группами ионы определенного знака заряда из раствора и приобретать тот или иной заряд.

В-третьих, если макромолекула даже не имеет полярных функциональных групп, то за счет поляризации электронной плотности

некоторых участков она может связывать ионы из раствора и приобретать определенный заряд.

Таким образом, молекулярный клубок имеет на поверхности две оболочки: электрическую и сольватную, которые препятствуют образованию связей между макромолекулами и делают растворы ВМС устойчивыми системами.

Особенности растворов белков. Молекулы белков содержат в боковых участках полипептидной цепи различные функциональные группы, из которых наиболее важными и влияющими на свойства их растворов являются группы $-NH_2$ и $-COOH$. Поскольку таких групп в молекуле множество и в растворе они способны ионизироваться, то белки относят к *полиэлектролитам*.

В сильнокислых растворах за счет подавления диссоциации группы $-COOH$ находятся в неионизированном состоянии, в то время как аминокислотные группы оказываются заряженными $-NH_3^+$. В целом молекула белка имеет также положительный заряд. Положительно заряженные участки макромолекулы отталкиваются друг от друга, что приводит к разрыхлению и разворачиванию молекулярного клубка.

В сильнощелочных растворах, наоборот, ионизированы карбоксильные группы $-COO^-$, а аминокислотные группы нейтральны $-NH_2$. Макромолекула в целом несет отрицательный заряд. Отдельные отрицательно заряженные участки, отталкиваясь друг от друга, также разворачивают молекулярный клубок.

При переходе от кислых растворов к щелочным существует определенное значение рН, при достижении которого заряд молекулы белка становится нейтральным. Состояние белка, при котором суммарный заряд его боковых функциональных групп равен нулю, называется *изоэлектрическим состоянием*, а значение рН, при котором оно достигается – *изоэлектрической точкой* (ИЭТ) данного белка. Поскольку у различных белков соотношение количества групп $-COOH$ и $-NH_2$ разное, то и значение ИЭТ будет разным. Если в молекуле преобладает число карбоксильных групп, то $ИЭТ < 7$. Если, наоборот, больше количество аминокислотных групп, то $ИЭТ > 7$. Например, для желатина $ИЭТ = 4,7$, а для глиаина пшеницы $ИЭТ = 9,8$. В изоэлектрическом состоянии по разному заряженные группы $-COO^-$ и $-NH_3^+$ притягиваются друг к другу и макромолекула сворачивается в плот-

ный клубок. При этом свойства растворов белков резко меняются: имеют наименьшую вязкость, плохую растворимость, минимум оптического вращения и другие.

9.7.3 ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Электрокинетические явления – это эффекты, связанные с относительным движением двух фаз под действием электрического поля, а также возникновением разности потенциалов при вынужденном относительном движении двух фаз, на границе между которыми существует *двойной электрический слой* (рисунок 11а).

В мицеллах лиофобных золь двойной электрический слой образуется за счет противоположно заряженных ионов адсорбционного и диффузного слоев. На рисунке 11б показан график изменения потенциала при удалении от поверхности ядра к внешней границе мицеллы. Потенциал φ_0 называется *термодинамическим потенциалом*. Величина его зависит от количества потенциалопределяющих ионов, адсорбированных на поверхности ядра и не поддается экспериментальному определению.

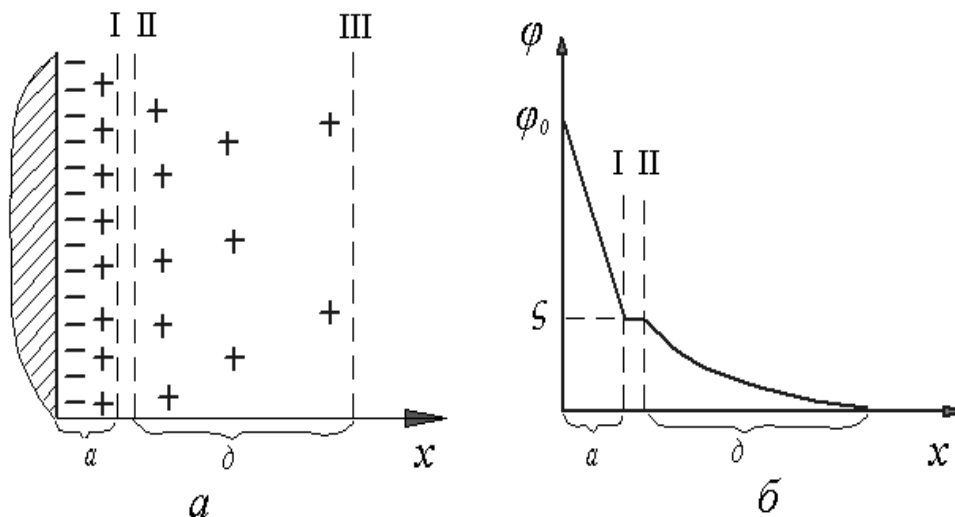


Рисунок 11 Структура двойного электрического слоя (а) и график изменения потенциала в двойном электрическом слое (б) мицеллы

На границе между адсорбционным и диффузным слоями возникает разность потенциалов, которая называется *электрокинетическим потенциалом*. Этот потенциал обычно обозначают греческой буквой ζ (дзета) и потому называют *дзета-потенциалом* (ζ -потенциал). По-другому, его можно рассматривать как заряд гранулы (рисунок 11б). ζ -потенциал является важной характеристикой коллоидных систем, определяющей их свойства и устойчивость.

При переходе от внешней границы гранулы к внешней границе мицеллы потенциал падает до нуля, что показывает на ее нейтральный характер.

В электрокинетических явлениях обычно происходит отрыв ионов диффузного слоя от гранулы.

Электрофорез. *Электрофорез – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду.*

В лиофобных золях гранула движется к одному из электродов, а ионы диффузного слоя – к другому. Существуют различные методы определения скорости движения частиц при электрофорезе. Зная их скорость, вычисляют величину ζ -потенциала частиц цилиндрической формы по формуле:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta ul}{\varepsilon E} 300^2,$$

где ζ – электрокинетический потенциал, В; η – динамическая вязкость растворителя, Пз (пуаз); u – скорость движения частицы, см/с; l – расстояние между электродами, см; ε – диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; E – приложенная к электродам разность потенциалов, В; 300 – коэффициент перевода электростатической единицы в вольты.

Электрофорез также наблюдается в растворах ВМС. Однако до сих пор какая-либо теория электрофореза для свернутых в клубок макромолекул отсутствует.

Электрофорез находит применение при нанесении тонких слоев коллоидных частиц на поверхность проводящего материала, очистке веществ от примесей, при получении новых материалов и в медицинской практике.

Электроосмос. *Электроосмос – это явление переноса жидкости через пористые диафрагмы и мембраны, а также через слои высококонцентрированных коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля.*

На поверхности стенок капилляров диафрагм и мембран также образуется двойной электрический слой. Поэтому при наличии внешнего электрического поля ионы диффузного слоя начинают двигаться к противоположно заряженному электроду, увлекая за собой сольватную оболочку и близлежащие слои жидкости за счет внутреннего трения – вязкости. Так происходит перенос жидкости к одному из электродов при электроосмосе.

Метод электроосмоса используют также при определении ζ -потенциала коллоидных частиц. Для этого измеряют объем перенесенной жидкости в единицу времени при определенной силе тока и вычисляют по формуле величину ζ -потенциала:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\kappa\nu}{\varepsilon I} 300^2,$$

где ε, η и 300 – имеют тот же смысл, что и в уравнении электрофореза; ζ – электрокинетический потенциал, В; κ – удельная электропроводность жидкости, $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$; ν – объем жидкости, перенесенный за секунду, $\text{см}^3/\text{с}$; I – сила тока, А (ампер).

Электроосмос также находит применение в различных процессах. Например, им пользуются при обезвоживании пористых материалов: грунта, строительных материалов, продуктов питания, сырья для пищевой промышленности и другие. При этом обезвоживаемый предмет помещают между двумя электродами и вода, в зависимости от строения двойного электрического слоя, движется к одному из них и собирается в специальных емкостях.

Потенциал протекания (эффект Квинке). *Потенциал протекания – это эффект, обратный электроосмосу – возникновение разности потенциалов между концами капилляра, а также между противоположными поверхностями диафрагмы, мембраны или другой пористой среды при продавливании через них жидкости. Движущаяся по капиллярам жидкость уносит с собой ионы диффузного слоя. Тот конец капилляра, куда двигаются ионы диффузного слоя, приоб-*

ретает заряд, одинаковый по знаку зарядам ионов диффузного слоя, а другой конец – противоположный по знаку заряд.

Потенциал седиментации (эффект Дорна). *Потенциал седиментации – это эффект, обратный электрофорезу – возникновение разности потенциалов в жидкости вследствие движения частиц, вызванного силами неэлектрического характера (например, при оседании частиц в поле тяжести, при движении в ультразвуковом или центробежном поле).* При принудительном движении частиц дисперсной фазы в жидкости ионы диффузного слоя несколько отстают от частиц дисперсной фазы. В результате та сторона жидкости, откуда уходит дисперсная фаза, приобретает заряд, одинаковый по знаку с зарядом ионов диффузного слоя, а другая сторона – противоположный по знаку заряд.

9.8 НАРУШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОЛЛОИДОВ

В отличие от молекулярно (ионно)-дисперсных систем, коллоидные системы обладают относительно малой устойчивостью. Это обусловлено тем, что ее дисперсная фаза имеет сильно развитую поверхность и обладает значительным избытком свободной поверхностной энергии. Такие системы имеют тенденцию к понижению запаса свободной энергии до некоторого минимума. В коллоидных системах уменьшение свободной поверхностной энергии достигается в результате укрупнения частиц путем слипания (*коагуляция*).

Коагуляция (от лат. coagulum – сгусток) – это слипание частиц коллоидных систем с образованием более или менее крупных агрегатов, приводящий к образованию хлопьев, выпадающих в осадок (или всплывающих), в результате чего число взвешенных частиц в системе становится незначительным. При коагуляции может образоваться также сплошная пространственная структура в объеме – *коагуляционная структура геля*. Коагуляция наблюдается как у лиофобных, так и у лиофильных зольей.

9.8.1 АГРЕГАТИВНАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОЛЛОИДОВ

Для коллоидных систем различают *агрегативную* и *кинетическую устойчивость*.

Агрегативная устойчивость – это способность частиц коллоидной системы оказывать сопротивление их слипанию и тем самым удерживать определенную степень дисперсности этой фазы в целом. Она объясняется, во-первых, наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов, что вызывает возникновение сил взаимного отталкивания; во-вторых, образованием вокруг коллоидных частиц ионно-сольватной оболочки в виде диффузного слоя, которая благодаря своей упругости и вязкости оказывает “расклинивающий эффект”, препятствующее сближению частиц.

Кинетическая устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы удерживаться во взвешенном состоянии под действием броуновского движения. На кинетическую устойчивость существенное влияние оказывают степень дисперсности, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

При коагуляции сначала нарушается агрегативная устойчивость и только потом кинетическая устойчивость, то есть сначала частицы слипаются, образуя крупные агрегаты, которые затем выпадают в осадок (*седиментация*) или всплывают на поверхность.

9.8.2 НАРУШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

При работе с коллоидными системами часто возникает проблема сохранения их в состоянии золя или, наоборот, перевода их в коагулированное состояние.

Коагуляция может произойти под влиянием различных внешних факторов (изменение температуры, механическое воздействие, облучение, добавление электролитов и другие), а иногда даже без види-

мых на то причин. Из всех факторов наиболее хорошо изучено действие электролитов, приводящее к коагуляции.

Теория коагуляции. При коагуляции лиофобных золь происходит слипание гранул соседних мицелл. Как следует из теории устойчивости коллоидных систем, для слипания частиц необходимо, чтобы электростатические силы отталкивания между гранулами лиофобного золя стали незначительными. Это может произойти в том случае, если по каким-то причинам абсолютная величина ζ -потенциала будет уменьшаться. Та наибольшая величина ζ -потенциала, при которой коагуляция протекает с заметной скоростью, называется *критической*. Для многих лиофобных золь она составляет 25...30 мВ. Когда $\zeta < 25$ мВ эти золи коагулируют, а при $\zeta > 30$ мВ они сохраняют устойчивость длительное время.

К такому же эффекту приводит сжатие диффузного слоя, в результате которого толщина ионно-сольватной оболочки вокруг гранулы уменьшается, и она становится неспособной оказывать “расклинивающее действие” при сближении гранул. Подобное сжатие может произойти, если некоторая часть ионов диффузного слоя по каким-то причинам перейдет в адсорбционный слой или покинет диффузный слой.

Начальная стадия коагуляции, при которой не наблюдаются определенные внешние эффекты, называется *скрытой коагуляцией*. При *явной коагуляции* наблюдаются видимые изменения в коллоидной системе (появление мутноватости и хлопьев, выпадение осадка или изменение цвета).

Коагуляция всегда происходит за определенный промежуток времени. Кинетические кривые коагуляции приведены на рисунке 12, из которой видно, что общее количество частиц ($\sum n_i$) в системе постепенно убывает. Аналогичный характер изменения имеет кривая для первичных частиц системы ($\sum n_1$). Кривая для вторичных частиц ($\sum n_2$), образованных путем слияния двух первичных частиц, проходит через максимум. Такая же кривая получается для третичных частиц ($\sum n_3$), образованных при столкновении вторичных и первичных частиц. Величина максимума убывает с уменьшением кратности частиц.

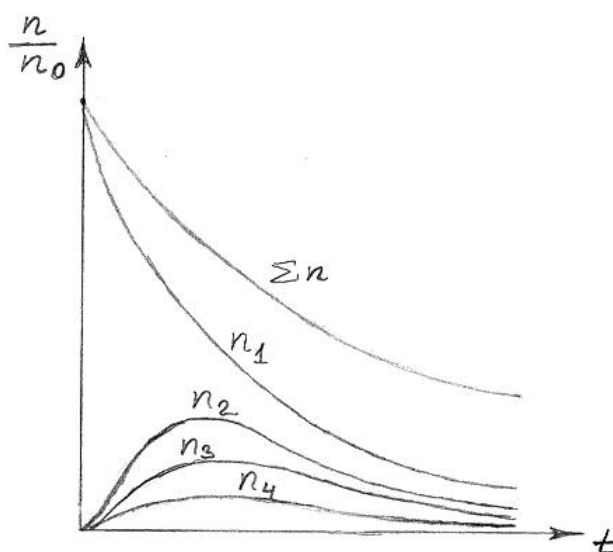


Рисунок 12 Изменение относительного числа частиц во времени в процессе коагуляции

Поскольку в процессе слияния участвуют две частицы, то он описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$-\frac{d\sum n_i}{dt} = k(\sum n_i)^2,$$

где n_i – количество частиц i -ой кратности ($i=1, 2, 3, 4 \dots i$). Константа скорости процесса k определяется соотношением:

$$k = 4\pi DR\alpha,$$

где D – коэффициент диффузии; R – радиус силового поля частицы, связанного со свободной поверхностной энергией частицы; α – коэффициент, учитывающий эффективность столкновений частиц ($\alpha \leq 1$).

Действие электролитов. В зависимости от характера воздействия ионов добавленного электролита на мицеллу различают два вида коагуляции – *концентрационную* и *нейтрализационную*.

Концентрационная коагуляция происходит при действии на золь индифферентного электролита, то есть такого, у которого ионы не участвуют в ионообменном процессе с мицеллой. В этом случае ионы добавленного электролита снижают активность молекул дисперсионной среды, что приводит к переходу части ионов диффузного слоя в

адсорбционный слой. В результате уменьшается величина ζ -потенциала и происходит сжатие диффузного слоя. Оба эффекта способствуют процессу слипания частиц. Минимальное количество электролита (ммоль-экв.), которое вызывает явную коагуляцию 1 л золя, называется *порогом коагуляции*.

Определение порогов коагуляции осложняется *явлением привыкания*. Оно заключается в том, что при добавлении электролита небольшими порциями порог коагуляции имеет большее значение, чем при внесении электролита сразу. Предполагают, что в случае медленного добавления электролита в золь между ними успевает происходить реакция, в результате которой образуются пептизаторы.

Наблюдается и обратное явление, когда порог коагуляции при постепенном введении электролита ниже, чем при быстром добавлении его (*отрицательное привыкание*)

Нейтрализационная коагуляция сопровождается адсорбцией определенных ионов гранулой из дисперсионной среды. Коагуляцию золя вызывает только один вид ионов (катион или анион) добавленного электролита. Эти *коагулирующие ионы* имеют заряд, противоположный заряду гранулы и обладают большей адсорбируемостью, чем противоионы диффузного слоя мицеллы. После адсорбции коагулирующих ионов заряд гранулы уменьшается (ζ -потенциал падает). По этой причине часть ионов диффузного слоя становятся лишними и покидают мицеллу. Все это приводит к резкому снижению ζ -потенциала и сжатию диффузного слоя, то есть ослабевают оба фактора агрегативной устойчивости. В результате начинается процесс слипания частиц. Влияние знака и величины заряда коагулирующего иона определяется *правилом Шульце-Гарди*:

коагулирующим действием обладает лишь тот ион добавленного электролита, который имеет заряд, противоположный, заряду гранулы, причем его коагулирующая способность выражается тем сильнее, чем выше заряд.

Для многих систем пороги коагуляции ($C_{\text{пк}}$) электролитов по отношению к одному и тому же золю обратно пропорциональны шестой степени величины заряда (z^6) коагулирующего иона.

Правило Шульце-Гарди справедливо только при действии неорганических электролитов. Однозарядные ионы органических электро-

литов могут обладать более высокой коагулирующей способностью из-за их специфической адсорбции.

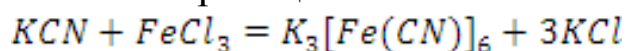
При одинаковой концентрации индифферентного и нейтрализующего электролита более значительное понижение ζ -потенциала происходит в последнем случае. Таким образом, нейтрализующий электролит обладает более низким порогом коагуляции, чем индифферентный.

При определенной концентрации добавленного электролита возможно возникновение такого состояния коллоидной частицы, когда $\zeta=0$. Такое состояние коллоидной системы называется *изоэлектрическим состоянием*.

Коагуляция смесью электролитов. Обычно в реальных условиях на коллоидную систему действует смесь электролитов. При этом возможны три эффекта воздействия электролитов – *аддитивное действие, синергизм и антагонизм*.

Аддитивное действие характеризуется тем, что электролиты действуют как бы независимо и их коагулирующее действие в смеси определяют по правилу простого сложения. Такой эффект наблюдается, когда коагулирующие ионы одни и те же, но электролиты отличаются противоположно заряженными ионами. Например, если коагулирующим ионом является ион Cl^- и по отношению к данному золю пороги коагуляции для KCl равны C_1 , а для $NaCl$ равны C_2 , то в случае добавления KCl $1/3C_1$ потребуется $NaCl$ $2/3C_2$.

Синергизм действия заключается в том, что порог коагуляции смеси электролитов получается намного ниже по сравнению с порогом коагуляции отдельно взятых электролитов. Наиболее часто встречающейся причиной синергизма действия является появление в коллоидной системе многовалентного коагулирующего иона в результате реакции между электролитами. Рассмотрим коагуляцию золя при действии двух электролитов – KCN и $FeCl_3$. Если коагулирующее действие оказывают однозарядные анионы электролитов (CN^- и Cl^-), то из-за протекания в их смеси реакции



появляются трехзарядные коагулирующие анионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Это приводит к снижению порога коагуляции 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 в 600...700 раз из-за замены коагулирующего иона Fe^{3+} однозарядным ионом K^+

Перезарядка зольей. Добавление к золю раствора электролита с одно- и двухзарядным коагулирующим ионом обычно приводит к снижению ζ -потенциала до критического значения и, в крайнем случае, доводит мицеллу до изоэлектрического состояния ($\zeta=0$). При действии трех- и четырехзарядных ионов, а также ионов H^+ и OH^- возможна перезарядка коллоидных частиц (рисунок 13), в связи с чем при изменении концентрации этих ионов в коллоидном растворе наблюдаются две зоны коагуляции. Например, если в ряд пробирок налить золь и добавить коагулирующий электролит, то при низких концентрациях коагуляция не происходит. По мере возрастания концентрации электролита произойдет коагуляция, но при дальнейшем увеличении концентрации золь опять перестает коагулировать. Последующий рост концентрации электролита снова приводит к коагуляции.

Такое явление периодического чередования зон устойчивости золь с зонами коагуляции носит название *неправильных рядов коагуляции*.

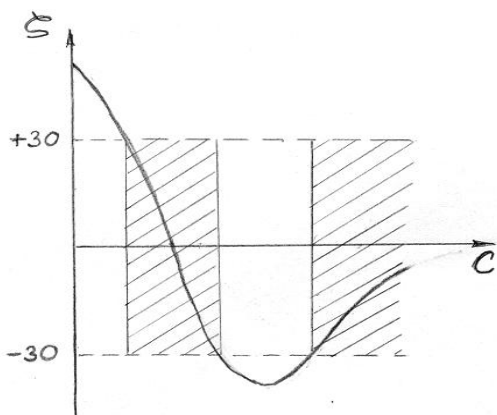


Рисунок 13 Чередование зон устойчивости (незаштрихованы) и неустойчивости (заштрихованы) при увеличении концентрации добавленного электролита.

Взаимная коагуляция зелей. При сливании двух зелей с противоположно заряженными гранулами возможна *взаимная коагуляция*. Она сопровождается соединением двух гранул разных зелей. Если взять одинаковые объемы двух зелей, концентрация частиц которых также одинакова, то полнота коагуляции будет зависеть от величины ζ -потенциалов. При их равенстве происходит полная коагуляция. Если абсолютные значения ζ -потенциалов сильно отличаются, то после слияния результирующая вторичная частица будет иметь заряд гранулы того зеля, который имеет большее значение ζ -потенциала.

Однако взаимная коагуляция может произойти и тогда, когда заряды гранул сливаемых вместе зелей одинаковы. В этом случае предполагается, что частицы одного зеля адсорбируют ионы-стабилизаторы другого электролита и тем самым снижают его устойчивость.

Взаимной коагуляцией пользуются при осветлении питьевой воды. Чтобы очистить воду от высокодисперсных отрицательно заряженных частиц песка и глины к нему добавляют небольшое количество $Al_2(SO_4)_3$, который, гидролизуясь, образует положительно заряженный золь гидроксида алюминия. В результате взаимной коагуляции частицы взвеси оседают на дно совместно с частицами гидроксида алюминия.

При сливании различных виноградных вин возможно образование осадка. Возможно, коллоидные частицы их несут разноименные заряды и происходит взаимная коагуляция.

Пептизация. *Пептизация – это переход свежеполученного рыхлого осадка в состояние зеля при действии на него некоторых электролитов, способных хорошо адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц, а также при промывании его большим количеством дисперсионной среды.* Рыхло соединенные в осадке первичные частицы избирательно адсорбируют ионы электролита, которые становятся потенциалопределяющими ионами будущей мицеллы. Вокруг частицы восстанавливается ионная атмосфера с образованием двойного электрического слоя, возрастают ζ -потенциал и гидратация частиц. После достижения критического значения ζ -потенциала агрегаты

частиц, образующие хлопья осадка, начинают распадаться: частицы разъединяются и осадок снова переходит в коллоидный раствор.

В интенсификации процесса пептизации большое значение имеет встряхивание и перемешивание, обеспечивающие доступ ионов пептизатора к частицам осадка, а также повышение температуры системы.

Пептизация широко применяется при получении высокодисперсных суспензий различных материалов. Моющее действие поверхностно-активных веществ также связано с процессом пептизации.

С пептизацией, как с нежелательным явлением, приходится сталкиваться при проведении химических анализов. Например, свежеполученный осадок при промывании его водой переходит в коллоидное состояние и проходит сквозь фильтр.

Коллоидная защита. *Коллоидная защита – это увеличение устойчивости лиофобных зольей путем добавления к ним небольшого количества высокомолекулярного соединения.* Коллоидная частица, адсорбировавшая на себе молекулы ВМС, принимает все его свойства. В частности, происходит повышение порога коагуляции. Для проявления защитного действия необходимо определенное количество ВМС, которое должно покрыть поверхности коллоидных частиц. При дальнейшем прибавлении ВМС увеличение защитного эффекта не наблюдается. Однако добавление к золю ВМС в количестве, недостаточном для оказания защитного действия, может, наоборот, привести к понижению устойчивости золя. В таком случае ВМС играет роль *флокулянта*, то есть одна его молекула объединяет несколько частиц золя в агрегат. *Флокуляция* (лат. *floculi* – хлопья) – это объединение коллоидных частиц в рыхлые хлопьевидные агрегаты. Часто в качестве *флокулянтов* используют полиэлектролитов.

Защитное действие зависит от природы частиц золя и ВМС, степени дисперсности коллоидов, рН среды и присутствия примесей. Наибольшие защитные свойства проявляются тогда, когда знаки зарядов частиц золя и молекулы ВМС одинаковы. В результате адсорбции ВМС происходит увеличение заряда частицы, что приводит к дополнительному повышению устойчивости золя.

Защитное свойство ВМС по отношению к лиофобному золю количественно определяется так называемым *золотым числом*. *Золотое число* – это минимальное количество миллиграммов сухого защитного вещества, достаточное для защиты 10 мл красного золя золота от перемены окраски при добавлении к нему 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия.

Иногда вместо золя золота используют золи серебра, красителя конго-рубинового, гидроксида железа и другие. Соответственно, находят различные защитные числа - *серебряное, рубиновое, железное и т.п. числа*.

Указанные числа удобно представить, если они пересчитаны в миллиграммах на 1 мг защищаемого вещества. Например, определение золотых чисел показывает, что для защиты на 1 мг коллоидного золота требуется всего 0,013 мг желатина, но намного больше крахмала – 41,5 мг.

Коллоидная защита играет важную роль в выводе из организма различных нерастворимых солей, которые могут отложиться на суставах, в печени и в почках. Коллоидной защитой пользуются тогда, когда необходимо стабилизировать различные эмульсии и суспензии.

9.8.3 НАРУШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РАСТВОРОВ ВМС

Наличие на поверхности молекулярных клубков электрической и сольватной оболочек является основой агрегативной устойчивости растворов ВМС. Поэтому для нарушения их устойчивости необходимо не только нейтрализовать заряд частиц, как в случае лиофобных зольей, но еще нужно разрушить ее сольватную оболочку. Поэтому Кройт в свое время предложил общую схему для выделения ВМС из раствора (рисунок 14). По его схеме сольватная оболочка удаляется путем добавления десольватирующих веществ. В водных растворах это обычно достигается путем добавления этанола или ацетона. Затем снижается величина заряда путем прибавления электролита. Последовательность этих операций можно поменять, то есть сначала добавляют электролит для снятия заряда, затем прибавляют десольватирующее вещество.

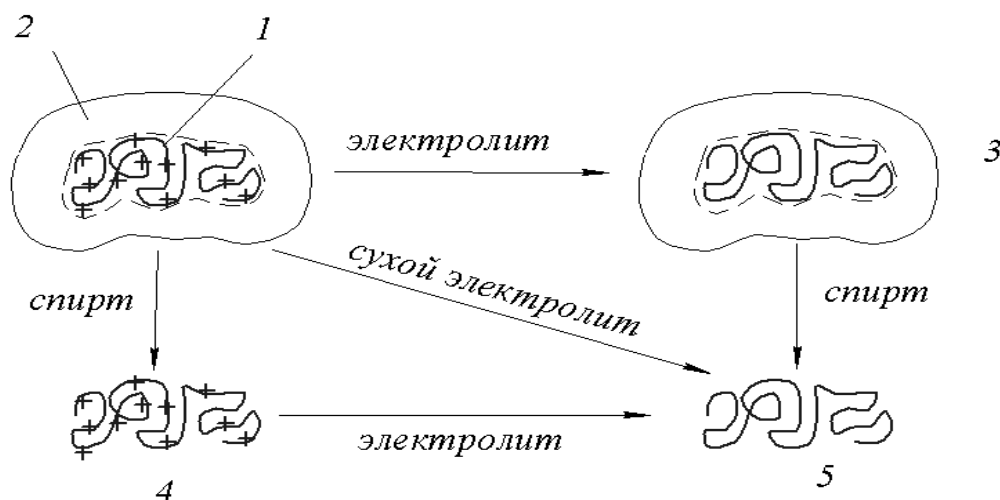
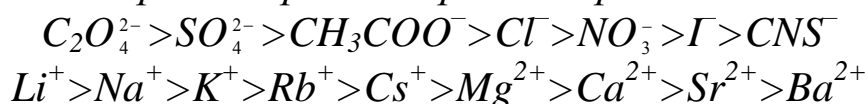


Рисунок 14 Нарушение устойчивости лиофильных коллоидов. Схема Кройта

1 – заряженная макромолекула; 2 – сольватная оболочка макромолекулы; 3 - незаряженная сольватированная макромолекула; 4 – десольватированная заряженная макромолекула; 5 – незаряженная макромолекула без сольватной оболочки

Если к водному раствору ВМС добавить сухой электролит, то он может одновременно играть роль как дегидратирующего вещества и уменьшать заряд частиц. В некоторых случаях дегидратирующая способность ионов электролита играет даже более существенную роль при нарушении устойчивости растворов ВМС. По способности нарушать устойчивость растворов ВМС катионы и анионы образуют так называемые *лиотропные ряды Гофмейстера*:



Считают, что при действии электролита на растворы ВМС в процессе дегидратации более значительна роль анионов.

Коацервация. Коацервация (от лат. *coacervatio* – накопление) – это возникновение в растворе ВМС капель, обогащенных растворенным веществом, при создании условий взаимно-ограниченной растворимости компонентов раствора. Выделяющиеся при коацервации капельки с высоким содержанием ВМС называются *коацерватами*. Последующее слияние капелек приводит к разделению раствора ВМС на два слоя с выделением коацерватного слоя. Степень отделения полимера при коацервации очень высока. Например, при коацер-

вации 1%-ного раствора желатина концентрация его в составе капель достигает 93%.

Коацервация, протекающая при действии температуры, электролитов и низкомолекулярных десольватирующих веществ, а также при изменении рН, называется *простой коацервацией*. *Комплексная коацервация* происходит при смешении растворов ВМС, частицы которых имеют противоположные заряды.

Внутри коацервата частицы ВМС друг от друга отделены тонкими сольватными оболочками. Об этом свидетельствует его обратимость, то есть при изменении условий, вызвавших коацервацию, обратно можно получать однородный раствор ВМС. Однако коацерватная система может быть разрушена после нескольких циклов образования и растворения коацерватов. При этом ВМС выделяется отдельным слоем.

Коацерватный слой способен накапливать проникающие в него вещества. Поэтому коацервация может сопровождаться образованием нуклеопротеидов, липопротеинов и прочих комплексов. Согласно теории А.И.Опарина, именно образование подобных коацерватов могло играть определяющую роль при возникновении жизни на Земле.

Высаливание. *Высаливание – это выделение вещества из раствора путем введения в раствор другого, как правило, хорошо растворимого в данном растворителе вещества – высаливателя.* Для водных растворов ВМС хорошими высаливателями являются сухие электролиты, добавление которых в количестве на 3...5 порядков выше, чем пороги коагуляции лиофобных зольей, приводит к выделению ВМС в виде отдельного слоя.

Действие высаливателя можно объяснить конкуренцией частиц ВМС и ионов соли за молекулы воды, из которых строится их гидратная оболочка. При этом связанная вода отнимается у частиц ВМС ионами высаливателя и растворимость полимера уменьшается.

Полимер, выделенный из раствора высаливанием, может быть обратно переведен в раствор после отмывки его от электролитов. Следовательно, высаливание – явление обратимое.

В технологических операциях высаливанием пользуются для извлечения ценного компонента из раствора.

Денатурация. Денатурация – это потеря первичных свойств белков, вызванная изменениями пространственной структуры его молекулы. Денатурация может быть вызвана под действием различных физических и химических факторов.

Физическими факторами являются нагревание свыше 323-333 К, 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; разные легкогидратирующиеся соли; органические растворители, способные дегидратировать макромолекулы; окислители, разрывающие дисульфидные мостики и другие.

Предполагают, что сущность процесса денатурации заключается в изменении вторичной и третичной структуры молекулы белка, происходящее в результате разрыва слабых внутримолекулярных связей. При этом гидрофобные участки, которые были спрятаны внутри молекулярного клубка, приходят в соприкосновение с водой. Поверхность частицы белка гидрофобизируется и растворимость его понижается. Кроме того, функциональные группы, освобождающиеся при раскручивании молекулы, образуют межмолекулярные связи.

При денатурации происходит не только осаждение белков, но изменяется их химическая природа. Ферменты теряют свою активность. Денатурированные белки быстрее перевариваются ферментами желудочно-кишечного тракта животных и человека. Поэтому денатурация является одной из основных технологических операций при переработке сырья растительного и животного происхождения.

10 ГЕЛИ И СТУДНИ

Растворы ВМС и некоторые лиофобные золи способны при определенных условиях терять свою текучесть из-за образования межчастичных связей и образовывать *гели* и *студни*.

Гели. Гели – это структурированные, потерявшие текучесть системы, образовавшиеся при определенных условиях из лиофобных зольей в результате сцепления частиц своими ребрами и углами. На

этих участках толщина сольватных оболочек минимальная и расклинивающее действие молекул растворителя выражено слабее. При гелеобразовании возникает трехмерная сетка-каркас, в ячейках которого заключена *интермицеллярная жидкость*.

В отличие от коагуляции при гелеобразовании устойчивость теряется лишь частично, разделение фаз не происходит, система приобретает определенную структуру, но остается двухфазной гетерогенной системой. Для гелей свойственно явление *тиксотропии*.

Тиксотропия – это способность гелей при механическом воздействии (встряхивании, перемешивании) разжижаться, то есть переходить в состояние золя, а после прекращения воздействия – снова восстанавливать свою структуру. Тиксотропные превращения обратимы и изотермичны, то есть происходят при постоянной температуре

Гели не обладают эластичностью, при обезвоживании превращаются в хрупкие пористые и ненабухшие тела. Они впитывают любые смачивающие их жидкости, почти не изменяя своего объема.

Студни. Студни – это структурированные гомогенные системы, образовавшиеся из растворов ВМС в результате действия межмолекулярных сил сцепления в негидратированных участках соседних макромолекул. Их можно получать методом застудневания растворов ВМС и методом набухания. В кулинарной практике для получения однородных студней применяют комбинированный метод, то есть сухому веществу (желатин, агар-агар) дают набухать и получают студнеобразную массу, которую нагреванием переводят в состояние раствора ВМС и затем охлаждая получают студень.

На способность застудневать влияет природа растворенных веществ, форма их частиц, концентрация, температура, время процесса и примеси электролитов. Процесс застудневания протекает хорошо, если частицы ВМС имеют палочковидную или лентообразную формы.

Повышение концентрации ускоряет застудневание. Для каждого ВМС при данной температуре существует некоторая минимальная концентрация, ниже которой раствор ВМС не застудневает. Например, при комнатной температуре для желатина она составляет 0,5%, а для агар-агара 0,2%.

Способность застудневать увеличивается при понижении температуры. При повышении температуры студни разжижаются.

Застудневание происходит за определенное время, которое называется *периодом созревания*.

Студни, полученные из растворов ВМС, при высушивании уменьшаются в объеме и уплотняются, но все равно сохраняют эластичность. При набухании они снова дают студни и затем растворы ВМС.

Для студней характерно явление *синерезиса*. *Синерезис* – это процесс самопроизвольного уплотнения студней, сопровождающийся отделением (выдавливанием) дисперсионной среды из ячеек структурной сетки, процесс старения студней. В результате синерезиса объем студня и его прозрачность уменьшаются, причем часто сохраняется форма того сосуда, в котором студень содержался.

Незначительное повышение температуры, как правило, способствует синерезису, так как при этом облегчается перемещение молекул для более удобной усадки студня. Но значительное повышение температуры, наоборот, приводит к образованию раствора ВМС. Увеличение концентрации ВМС также способствует синерезису. Для растворов белков максимальная скорость синерезиса наблюдается в изоэлектрическом состоянии.

Если при синерезисе не протекают какие-либо химические реакции, то процесс является обратимым. В противном случае обратимость теряется и происходит *старение студня*. При старении студень теряет способность удерживать связанную воду. Этим объясняется то, что с возрастом ткани растений и животных из-за синерезиса становятся более жесткими. Чаще всего, синерезис является нежелательным процессом: черствение хлеба, отмокание мармелада, желе, джемов и карамели. Положительную роль синерезис играет в производстве творога и в процессе созревания сыра.

Образование гелей и студней имеет практическое значение при производстве полимерных материалов, катализаторов и сорбентов, пищевых продуктов, фармацевтических и косметических препаратов, искусственной кожи, мембранных фильтров и другие.

11 ПОЧВЕННЫЕ КОЛЛОИДЫ

Почва – верхний плодородный слой земли. *Плодородие* – это совокупность свойств, которые влияют на интенсивность развития растений. Самым важным свойством почвы является способность ее удерживать питательные вещества и отдавать их растениям по мере необходимости. Это свойство почвы называется *поглощающей способностью*. Материальным носителем поглощающей способностью является *почвенный поглощающий комплекс (ППК)*. ППК – это совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов почвы, частицы которой имеют способность адсорбировать ионы из почвенного раствора. Способность почвы адсорбировать ионы обусловлена наличием в ней высокодисперсных коллоидных частиц (0,01...1 мкм). Более крупные частицы почвы практически не участвуют в процессе поглощения.

Содержание коллоидных частиц в различных почвах разное:

- в тяжелых глинистых почвах до 50%;
- в суглинистых почвах до 30%;
- в песчаных почвах до 3%

В каждой коллоидной системе имеется дисперсная фаза и дисперсионная среда. В почвах дисперсная фаза представлена приведенными выше твердыми коллоидными частицами различного состава, а дисперсионная среда – почвенным раствором.

11.1 СОСТАВ ПОЧВЕННЫХ КОЛЛОИДОВ

По своей природе почвенные коллоиды делятся на минеральные, органические и на органоминеральные (комплексные).

Минеральная часть состоит из вторичных глинистых минералов алюмосиликатов (каолинита, гидрослюда, монтмориллонита и другие). Она составляет большую часть почвенных коллоидов и образуется путем выветривания горных пород.

Органические почвенные коллоиды в основном образуются в результате окислительного и гидролитического разложения остатков растений (листья, стебли, корни и др.). Они представлены гумусовыми веществами.

Органоминеральная часть почвенных коллоидов представляют собой продукты взаимодействия гумусовых веществ с глинистыми минералами, катионами металлов и другие.

11.2 СТРОЕНИЕ И ЗАРЯД ЧАСТИЦ ПОЧВЕННЫХ КОЛЛОИДОВ

Поглощающая способность почвы в большинстве случаев зависит от наличия заряда на частицах почвенных коллоидов. По знаку заряда почвенные коллоиды делятся на две группы:

- 1) *ацидоиды* с отрицательно заряженными частицами;
- 2) *базоиды* с положительно заряженными частицами..

Базоиды встречаются, в основном, в зоне тропического климата и представлены ферралитными почвами.

Минеральные почвенные коллоиды. Возникновение отрицательного заряда на частицах минеральных почвенных коллоидов можно объяснить исходя из строения частиц. Они преимущественно состоят из алюмосиликатов, имеющих кристаллическое строение. Кристаллы их имеют слоистое строение, то есть, образованы из чередующихся слоев оксида алюминия $(Al_2O_3)_m$ и оксида кремния $(SiO_2)_n$ (рисунок 15).

Отрицательный заряд в кристаллах алюмосиликатов возникает в результате *изоморфного замещения* катионов Al^{3+} на Mg^{2+} в слое $(Al_2O_3)_m$ и катионов Si^{4+} на Al^{3+} в слое $(SiO_2)_n$ в процессе кристаллизации минерала в момент его образования.

На рисунке 15а показано строение кристалла минерала *каолинита*. Он относится к слоистым минералам типа 1:1, то есть элементарный пакет состоит из одного слоя оксида алюминия и из одного слоя оксида кремния. В пакете слои связаны друг с другом химическими связями через атомы кислорода. Атом кислорода с одной стороны связан с атомом алюминия слоя $(Al_2O_3)_m$, а с другой стороны – с атомом кремния слоя $(SiO_2)_n$. Элементарные пакеты взаимодействуют друг с другом с помощью водородных связей. Из-за водородных связей при взаимодействии кристалла каолинита с водой молекулы H_2O не могут проникнуть в межпакетное пространство. Поэтому каолинит относится к ненабухающим минералам.

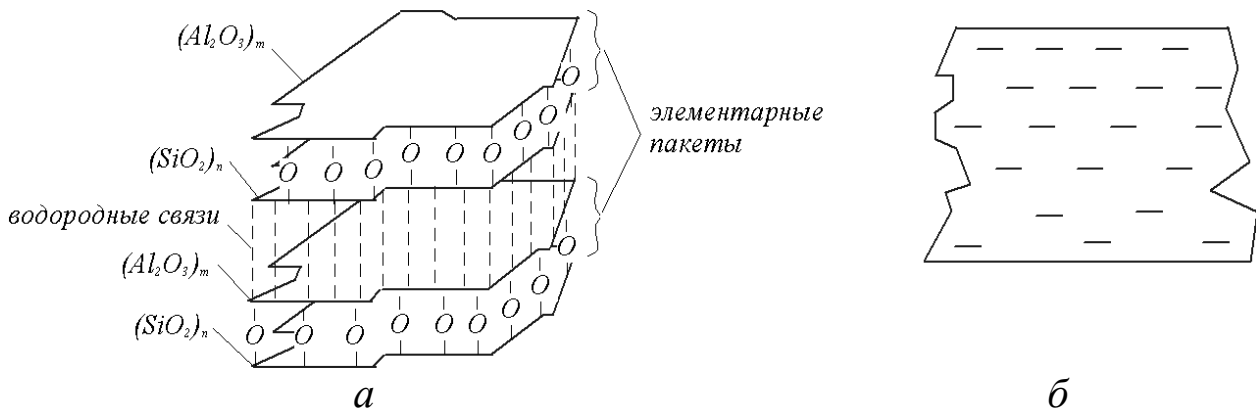


Рисунок 15 Строение кристалла каолинита (а) и его схематическое изображение (б)

Гидрослюда и *монтмориллонит* относятся к минералам типа 2:1. Элементарные пакеты их кристаллов состоят из двух слоев оксида кремния и расположенного между ними одного слоя оксида алюминия. В межпакетном пространстве гидрослюда находятся катионы калия K^+ , которые удерживают друг у друга соседние отрицательно заряженные элементарные пакеты. Так как катион калия гидратируется слабо, то в межпакетное пространство гидрослюда проникает небольшое количество молекул воды, что приводит к незначительному увеличению межпакетного расстояния. Поэтому гидрослюда относится к слабонабухающим минералам. У монтмориллонита в межпакетное пространство входят хорошо гидратируемые ионы типа Na^+ . При контакте с водой молекулы H_2O входят в межпакетное пространство, отодвигая элементарные пакеты друг от друга. По этой причине монтмориллонит является хорошо набухающим глинистым минералом.

Органические почвенные коллоиды. Частицы их образуются в результате разложения растительных остатков в результате реакций окисления и гидролиза. Они содержат в своем составе множество карбоксильных ($-COOH$) и фенольных групп ($-OH$). В результате электролитической диссоциации этих групп органические почвенные коллоиды также заряжены отрицательно.

11.3 АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ПОЧВЕННЫМИ КОЛЛОИДАМИ

При контактировании с почвенным раствором отрицательно заряженный минеральный или органический почвенный коллоид начинает адсорбировать катионов из раствора. Часть из них адсорбируется и удерживается прочно. Так возникает вокруг частицы *адсорбционный слой*. Другая часть поглощенных ионов связана с частицей относительно слабее и образую *диффузный* слой. Весь комплекс, состоящий из отрицательно заряженного ядра и адсорбированных ионов, называется *мицеллой* (рисунок 16). Она отличается от мицеллы лиофобного золя тем, что ядро имеет отрицательный заряд и из-за этого в адсорбционном слое отсутствуют потенциалопределяющие ионы.

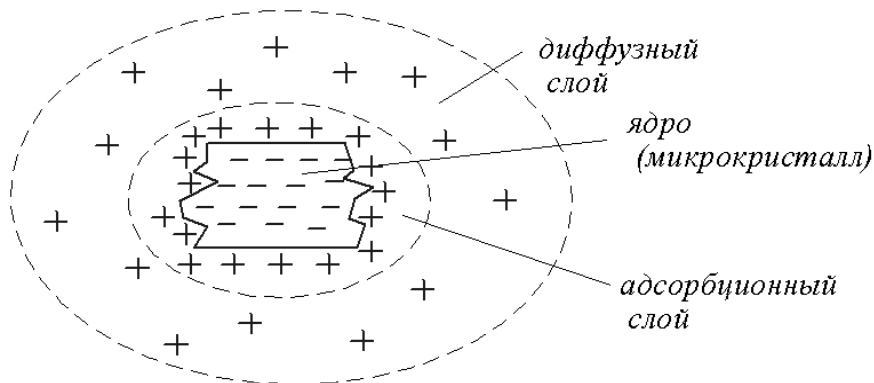


Рисунок 16 Строение мицеллы почвенного коллоида

В минеральных почвенных коллоидах катионы межпакетного пространства кристалла алюмосиликата неспособны обмениваться на ионы из почвенного раствора (*необменные катионы*). Ионы адсорбционного и диффузного слоя участвуют в обменной адсорбции между мицеллой и почвенным раствором (*обменные катионы*). Процесс обмена описывает уравнение Никольского (раздел 8.5). При этом катионы адсорбционного и диффузного слоев обмениваются на катионы почвенного раствора. Такой обмен имеет большое значение, так как в момент внесения удобрения в почвенном растворе резко повышается концентрация питательных веществ (K^+ , NH_4^+ и другие). В результате

ионного обмена они входят в состав обменных катионов, накапливаются и удерживаются в составе ППК. Со временем, концентрация их в почвенном растворе уменьшается в результате усвоения растениями и вымывания этих ионов из состава почвы. Это приводит к обратному обмену питательных веществ на ионы почвенного раствора. Таким образом, ППК выступает в качестве «временного склада» питательных веществ, поглощая их в момент внесения и отдавая в почвенный раствор при необходимости. Для количественной оценки поглотительной способности почв введен параметр – *емкость катионного обмена (ЕКО)*. ЕКО – это общее количество миллимоль-эквивалентов катионов, которое поглощается одним килограммом воздушно сухой почвой. Почвы имеют разные значения ЕКО, так как отличаются содержанием почвенных коллоидов (ППК). Например, для подзолистых почв она находится в пределах 60-80 ммоль-экв/кг, каштановых почв и красноземов 250-350 ммоль-экв/кг, черноземов 400-600 ммоль-экв/кг и для торфа 600-1000 ммоль-экв/кг.

Почвы различаются по составу обменных катионов. Обменные катионы черноземов в основном состоят из катионов Ca^{2+} , подзолистые почвы кроме катионов Ca^{2+} содержат обменные катионы H^+ и Al^{3+} . Солонцовые и солонцеватые почвы имеют в обменном комплексе катионов Na^+ . Для красноземов характерно преобладание в ППК ионов Al^{3+} и H^+ .

11.4 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОБМЕННЫХ КАТИОНОВ НА СВОЙСТВА ПОЧВ

Для обсуждения влияния состава обменных катионов на физико-химические и структурно-механические свойства почв рассмотрим два крайних случая. Рассмотрим два типа почв, у одного из которых обменные катионы состоят только из катионов Na^+ , а у другого – только из катионов Ca^{2+} .

1. Оструктурирование почв. *Оструктурирование* – это способность почвенных коллоидов находиться в состоянии коагуляции. На коагуляцию почвенных коллоидов влияет величина ζ -потенциала, которая определяется зарядом гранулы – комплекса ядра с адсорбционным слоем.

Если сравнить гранулы Ca^{2+} насыщенных и Na^+ насыщенных почв, то ζ -потенциалы их будут совершенно разными. Катион Na^+ имеет толстую гидратную оболочку и плохо адсорбируется, а катион Ca^{2+} , наоборот, имеет тонкую и прочную гидратную оболочку и хорошо адсорбируется. Поэтому содержание катионов кальция в адсорбционном слое мицеллы в насыщенных кальцием почвах будет больше, чем катионов натрия в насыщенных натрием почвах. Если еще учесть, что заряд катиона кальция в два раза больше заряда катиона натрия, то нетрудно предположить, что в насыщенных кальцием почвах значение ζ -потенциала будет намного ниже, чем в почвах, насыщенных ионами натрия. Поэтому при насыщении почвы ионами кальция (известкование, гипсование) образуется прочная коагуляционная структура почвенных коллоидов – происходит оструктурирование почвы.

При плохом оструктурировании почвы коллоидные частицы легко переходят в состояние золя и легко вымываются из почвы при обильных дождях и вешними водами, что приводит к снижению содержания ППК в составе почвы и ее поглощающей способности.

2. Влагоемкость. Она определяется количеством воды, которая связана с мицеллой почвенного коллоида. Так как катионы натрия имеют толстую гидратную оболочку, то в насыщенных натрием почвах будет содержаться значительное количества связанной воды. Такие почвы обычно легко заболачиваются. Насыщенные кальцием почвы имеют меньшую влагоемкость.

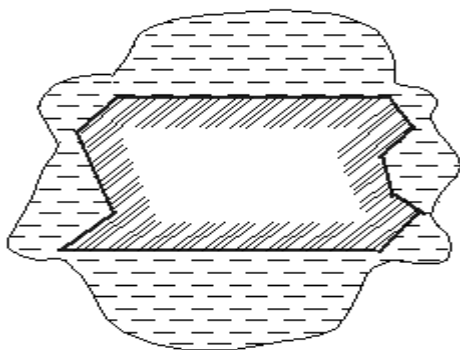


Рисунок 17 Вид гидратной оболочки частицы почвенного коллоида

При рассмотрении поведения частицы почвенного коллоида необходимо иметь в виду, что толщина слоя связанной воды неодина-

кова на разных участках ее поверхности (рисунок 17). Она тоньше на вершинах и ребрах сколов и толще на плоских участках поверхности.

3. **Газо- и водопроницаемость.** При росте и развитии растений необходимо, чтобы почвенный раствор постоянно мигрировал и поставлял питательные вещества к корневой системе растений. Кроме того, почва должна обладать хорошей газопроницаемостью для поступления кислорода воздуха, который создает соответствующий окислительно-восстановительный потенциал почвы, и для удаления образующихся в результате жизнедеятельности микроорганизмов газов. Из рисунка 18 видно, что в насыщенных кальцием почвах капилляры в коагуляционных структурах открыты для продвижения почвенного раствора, а в почвах, насыщенных натрием, они заполнены связанной водой. Через такие капилляры прохождение жидкости и газов затруднены.

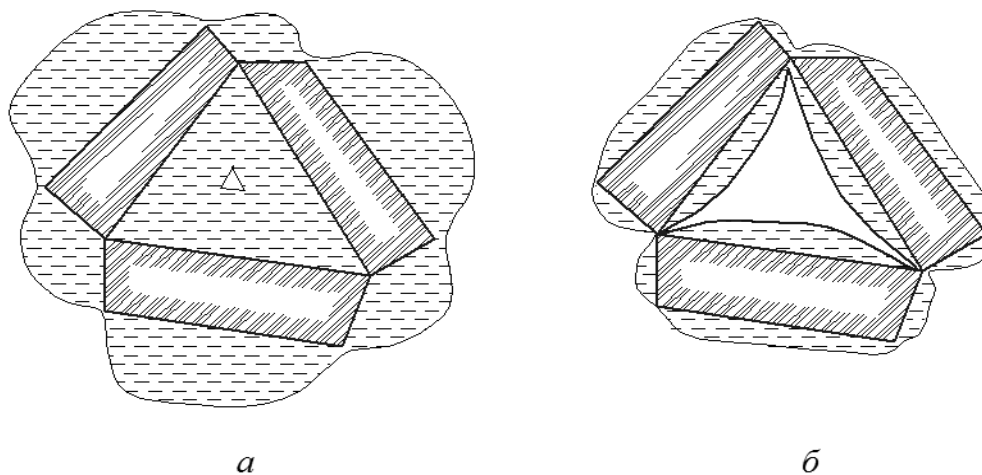
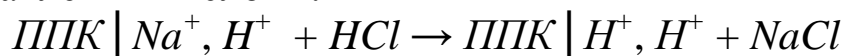


Рисунок 18 Состояние капилляров у *Na*-насыщенных (а) и *Ca*-насыщенных (б) почв

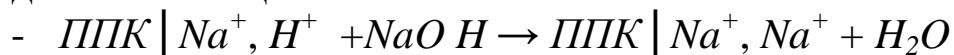
4. **Буферность.** Буферность почвы – это способность ее противодействовать к изменению рН почвенного раствора при изменении внешних условий. Буферность почвы обусловлена способностью почвенных коллоидов проявлять свойства как донора протона, так и акцептора протона (раздел 6.5). Появляющаяся в почвенном растворе по тем или иным причинам кислота или щелочь взаимодействуют с почвенными коллоидами. Механизм буферного действия почвенных

коллоидов при появлении в составе почвы кислоты или щелочи можно описать следующими ионообменными процессами:

- при добавлении кислоты:



- при добавлении щелочей:



где $\text{ППК} \mid \text{Na}^+, \text{H}^+$ - почвенный поглощающий комплекс с обменными катионами натрия и водорода .

Таким образом, при попадании в почву кислоты ионы водорода поглощаются ППК, который взамен отдает в почвенный раствор эквивалентное количество ионов натрия. В результате рН почвенного раствора остается без изменения.

Аналогичный процесс происходит при попадании в почву щелочи. Взамен поглощаемого иона натрия из ППК в почвенный раствор уходит ион водорода, который соединяясь с OH^- ионами образует воду. В итоге значение рН почвенного раствора остается неизменным.

Рассмотрение приведенных выше свойств почв показывает, что природа обменных катионов играет значительную роль в определении их физико-химических и структурно-механических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобаев Н.И. Основы физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1975. – С.398.
2. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1983. – С.408.
3. Бохински Р. Современные воззрения в биохимии. / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – С.543.
4. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1964. – С.574.
5. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия. – т.1 – т.5.
6. Липатников В.Е., Казаков К.М. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1981. – С.231.
7. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1988. – С.400.
8. Эткинс П. Физическая химия / Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – т.1. – С.580., т.2. – С.584.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
----------------	---

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. Агрегатное состояние вещества	4
1.1. Межмолекулярные взаимодействия	4
1.2. Твердое состояние	5
1.3. Жидкое состояние	5
1.4. Газообразное состояние	7
2. Химическая термодинамика	10
2.1. Основные понятия химической термодинамики	10
2.2. Первое начало термодинамики	12
2.2.1 Термохимия	14
2.3. Второе начало термодинамики	16
2.3.1 Направление химических реакций	18
2.4. Третье начало термодинамики	20
3. Химическая кинетика и катализ	20
3.1. Основные понятия химической кинетики	21
3.2. Влияние концентрации на скорость химических реакций	23
3.3. Влияние температуры на скорость химических реакций	25
3.4. Катализ в химических реакциях	28
3.5. Особенности ферментативного катализа	30
4. Химическое равновесие	34
5. Фотохимические реакции	41
6. Свойства растворов	44
6.1. Общие сведения	44
6.2. Свойства растворов неэлектролитов	45
6.3. Электролитическая диссоциация	50
6.4. Ионное произведение воды. Понятие рН	52
6.5. Буферные растворы	55
7. Электрохимия растворов	60

7.1	Общие сведения.....	60
7.2	Электропроводность растворов.....	60
7.3	Электродные потенциалы и электродвижущие силы.....	66
7.4	Электрохимическая коррозия металлов.....	75
8	Адсорбция.....	78
8.1	Общие свойства поверхностей.....	78
8.2	Особенности сорбционных процессов.....	79
8.3	Адсорбция на границе раздела газ-жидкость.....	80
8.4	Адсорбция на границе раздела газ-твердое тело.....	81
8.5	Адсорбция на границе жидкость-твердое тело.....	84
8.6	Значение адсорбционных процессов.....	86

ЧАСТЬ ВТОРАЯ. 9 КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

9.1	Классификация дисперсных систем.....	89
9.2	Общие свойства коллоидных систем.....	90
9.3	Получение коллоидных систем.....	91
9.4	Методы очистки коллоидных систем.....	94
9.5	Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем.....	95
9.5.1	Броуновское движение.....	95
9.5.2	Диффузия.....	96
9.5.3	Осмотическое давление.....	97
9.5.4	Мембранное равновесие Доннана.....	97
9.6	Оптические свойства коллоидных систем.....	99
9.7	Электрические свойства коллоидных систем.....	102
9.7.1	Мицеллярная теория строения частиц лиофобного золя.....	102
9.7.2	Молекулярная теория строения частиц растворов ВМС.....	104
9.7.3	Электрокинетические явления.....	106
9.8	Нарушение устойчивости коллоидов.....	109
9.8.1	Агрегативная и кинетическая устойчивость коллоидов.....	110
9.8.2	Нарушение устойчивости лиофобных зелей.....	110
9.8.3	Нарушение устойчивости растворов ВМС.....	118
10	Гели и студни.....	121
11	Почвенные коллоиды.....	124
11.1	Состав почвенных коллоидов.....	124

11.2	Строение и заряд частиц почвенных коллоидов.....	125
11.3	Адсорбция ионов почвенными коллоидами.....	127
11.4	Влияние состава обменных катионов на свойства почв.....	128
	Литература	132