

Белорусский государственный университет

Химический факультет

Кафедра физической химии

Л. М. Володкович

ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

ПО КУРСУ

«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»

**Пособие для студентов биологического факультета
специальности 1-31 01 01 Биология (по направлениям)
с примерами зачетных заданий**

Минск

2012

Содержание

1.Химическая термодинамика.....	2
2. Растворы	20
3.Электрохимия	39
4. Химическая кинетика и катализ	48
5. Коллоидная химия	65
6. Примеры зачетных заданий по курсу «Физическая и коллоидная химия.....	81
7. Список рекомендуемой литературы	84

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Термодинамическая система – это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально обособленные от окружающей среды.

Системы могут быть *гомогенными* (однородными, состоят из одной фазы) и *гетерогенными* (неоднородными, состоят из двух или более фаз).

Если система не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией, она называется *изолированной*. Система, которая обменивается с окружающей средой энергией, но не обменивается веществом, является *закрытой*. В случае, если между системой и окружающей средой происходит обмен и веществом, и энергией – имеем *открытую* систему.

Совокупность всех физических и химических свойств системы характеризует её *термодинамическое состояние*. Все величины, характеризующие какое-либо макроскопическое свойство рассматриваемой системы – это *параметры состояния* (температура, объем, давление, концентрация и т.д.). Всякое изменение термодинамического состояния системы (изменения хотя бы одного параметра состояния) есть *термодинамический процесс*.

Изменение состояния системы может происходить при различных условиях, поэтому различают:

1) *Равновесные и неравновесные* процессы.

Равновесные процессы - это процессы, проходящие через непрерывный ряд равновесных состояний.

Неравновесные процессы — это процессы, после протекания которых систему нельзя вернуть в исходное состояние без того, чтобы в ней не осталось каких-либо изменений.

2) *Обратимые и необратимые* процессы.

Обратимые процессы – это процессы, при протекании которых система возвращается в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения. В противном случае процессы будут необратимыми.

3) *Самопроизвольные и несамопроизвольные* процессы.

Самопроизвольные – процессы, происходящие сами собой не требующие затраты энергии извне и приближающие систему к равновесию.

Несамопроизвольные – процессы, требующие затраты энергии извне.

Отметим также некоторые частные виды процессов:

а) *изотермический* ($T = const$);

б) *изобарный* ($p = const$);

в) *изохорный* ($V = const$);

г) *адиабатический* (нет обмена теплотой между системой и окружающей средой);

д) *изобарно-изотермический* ($p = const, T = const$);

е) *изохорно-изотермический* ($V = const, T = const$).

Мерой способности системы совершать работу является *энергия*. За энергию системы в термодинамике принимается ее *внутренняя энергия* (U) – сумма кинетической и потенциальной энергии всех частиц, составляющих систему.

При переходе системы из одного состояния в другое количественное изменение внутренней энергии равно:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1)$$

Работа (W) и *теплота* (Q) – две возможные формы передачи энергии от одной системы к другой.

В случае работы энергия передается путем согласованного, упорядоченного, движения частиц. Работа положительна ($W > 0$), если она совершается системой против внешних сил, и отрицательна ($W < 0$), если она выполняется над системой.

В случае теплоты – энергия передается путем хаотического движения частиц тела. Она положительна ($Q > 0$), если теплота поступает в систему (про-

цесс называется эндотермическим), и отрицательна ($Q < 0$), если теплота отводится из системы (экзотермический процесс).

В равновесном состоянии система не обладает ни запасом теплоты, ни запасом работы. Передача теплоты или совершение работы осуществляются лишь в процессе взаимодействия системы с внешней средой или другой системой, поэтому Q и W являются *функциями процесса*.

Свойства системы, не зависящие от ее предыстории и полностью определяемые состоянием системы в данный момент (т.е. совокупностью ее параметров), называются *функциями состояния*. Функциями состояния являются, например, внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца. В отличие от функции процесса, изменение функции состояния не зависит от пути перехода между состояниями (1) и (2), а бесконечно малое изменение функции состояния обладает свойствами полного дифференциала.

Первый закон термодинамики представляет собой постулат. Истинность этого закона подтверждается тем, что ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Приведем некоторые *формулировки первого закона* термодинамики:

- 1) Энергия неуничтожаема и несотворяема; она может только переходить из одной формы в другую в эквивалентных соотношениях;
- 2) Полная энергия изолированной системы постоянна;
- 3) Невозможен вечный двигатель первого рода (двигатель, совершающий работу без затраты энергии).

Элементарную работу δW обычно записывают в виде двух слагаемых:

$$\delta W = \delta W' + pdV \quad (2)$$

где $\delta W'$ – элементарная полезная работа,

pdV – элементарная работа расширения, она относится к случаю, когда система сама совершает работу против внешнего давления.

Если система совершает работу только против внешнего давления, тогда $\delta W' = 0$ и $\delta W = pdV$. В дальнейшем будем рассматривать именно такие системы.

В общем случае выражение первого закона термодинамики в дифференциальной форме можно записать как:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (3)$$

Интегральная форма записи первого закона термодинамики имеет вид:

$$Q = \Delta U + W \quad (4)$$

$$\Delta U = Q - W \quad (5)$$

При $p = const$:

$$Q = \Delta U + p\Delta V \quad (6)$$

Рассмотрим приложение первого начала термодинамики для определения работы расширения, причем будем рассматривать простейший случай – работу расширения идеального газа:

– Изохорный процесс

Поскольку работа расширения равна произведению давления на изменения объема ($\Delta V = 0$) получаем:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p\Delta V = 0 \quad (7)$$

$$\Delta U = Q_v \quad (8)$$

Таким образом, тепловой эффект изохорного процесса равен изменению внутренней энергии системы.

– Изотермический процесс

С учетом уравнения состояния идеального газа $pV = nRT$ получаем:

$$W = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (9)$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, поэтому $\Delta U = 0$ и для теплового эффекта имеем

$$Q_T = W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (10)$$

–Изобарный процесс

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p\Delta V = nR(T_2 - T_1) \quad (11)$$

Отсюда

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V \quad (12)$$

Сгруппировав переменные с одинаковыми индексами, получаем:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad (13)$$

Введем новую функцию состояния системы – *энтальпию (H)*

$$H = U + pV \quad (14)$$

Тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (15)$$

Таким образом, тепловой эффект изобарного процесса равен изменению энтальпии системы.

–Адиабатический процесс

При адиабатическом процессе работа расширения совершается за счёт уменьшения внутренней энергии

$$W = -\int_1^2 dU = -\Delta U \quad (16)$$

Тепловой эффект (теплота) химической реакции – это максимальное количество теплоты, выделившейся либо поглотившейся в ходе необратимой реакции, проводимой при $p = const$ или $V = const$. Обычно тепловые эффекты приводят в расчете на один пробег реакции. Это означает, что в реакцию вступило такое количество молей каждого из веществ, которое соответствует их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Тепловые эффекты, сопровождающие протекание химических реакций, являются предметом *термохимии*.

Основным законом термохимии является *закон Гесса*:

Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.

В химической термодинамике стандартное состояние – это состояние чистого вещества при давлении $1 \text{ атм} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и заданной температуре.

Тепловые эффекты химических реакций, отнесённые к этим условиям, называются *стандартными тепловыми эффектами* ($\Delta_r H_T^0$ или $\Delta_r U_T^0$).

Стандартная энтальпия (теплота) образования соединения из простых веществ ($\Delta_f H_{298}^0$, приводится в справочниках) – есть тепловой эффект реакции образования 1 моль данного соединения из соответствующих количеств простых веществ при стандартных условиях.

Принято, что для простых веществ $\Delta_f H_{298}^0 = 0$.

В термохимии для нахождения *теплого эффекта реакции* используют ряд следствий из закона Гесса:

Следствие 1. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta_f H_{i,298}^0 - \sum_{\text{исх.в-ва}} \nu_j \Delta_f H_{j,298}^0 \quad (17)$$

Следствие 2. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм стандартных энтальпий сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum_{\text{исх.в-ва}} \nu_i \Delta_c H_{i,298}^0 - \sum_{\text{продукты}} \nu_j \Delta_c H_{j,298}^0 \quad (18)$$

Стандартная энтальпия (теплота) сгорания – это теплота, выделяющаяся при сгорании при стандартных условиях в атмосфере кислорода 1 моля вещества до высших оксидов (в случае сгорания органических соединений – до высших оксидов и N_2).

Связь между тепловыми эффектами Q_p и Q_V для химических реакций выражается соотношением

$$Q_p = Q_V + \Delta n_{\text{газ}}RT \quad (19)$$

или
$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r U_T^0 + \Delta n_{\text{газ}}RT, \quad (20)$$

где $\Delta n_{\text{газ}}$ – изменение числа молей газообразных участников в результате одного пробега реакции .

Большинство термохимических данных в справочниках приведено при температуре 298 К. Для расчета тепловых эффектов реакций при других температурах используют *уравнение Кирхгофа*:

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (21)$$

Если $T_1 = 298$ К, то

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (22)$$

Здесь ΔC_p - разность изобарных теплоёмкостей продуктов реакции и исходных веществ .

Теплоемкость C_p – это отношение количества сообщённой системе теплоты δQ_p к наблюдаемому при этом повышению температуры dT (при отсутствии химической реакции, переходов вещества из одного состояния в другое и $W' = 0$)

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \quad (23)$$

Различают также изохорную теплоемкость C_V .

Для идеальных газов справедливо *уравнение Майера*:

$$C_p - C_V = R \quad (24)$$

При расчете изменения теплового эффекта реакции в большом интервале температур необходимо учитывать зависимость теплоёмкости от температуры, которая выражается степенным рядом

$$C_p^0 = a + bT + cT^2$$

Или

$$C_p^0 = a + bT + \frac{c'}{T^2} \quad (25)$$

где коэффициенты a , b , c приведены в справочниках.

При вычислениях, в которых не нужна высокая точность, используются следующие приближения:

1) Считают, что ΔC_p не зависит от температуры, и принимают величину ΔC_p равной изменению *средней* для данного интервала теплоемкости. Тогда

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_p (T - 298) \quad (26)$$

2) Считают, что $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_{p,298}$ (значения $C_{p,298}$ для ряда веществ приведены в приложении). Тогда

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298} (T - 298) \quad (27)$$

При точных расчетах необходимо учитывать температурную зависимость теплоемкости в форме (25).

Первый закон термодинамики является универсальным законом природы. Он полностью справедлив и для живых организмов. Наличие энергетического баланса для живого организма показывает, что организм не является источником новой энергии и, следовательно, подчиняется первому началу термодинамики.

Второй закон термодинамики устанавливает критерий направленности термодинамических процессов. Известно несколько *формулировок второго закона*:

1. Формулировка по Клаузиусу: Теплота не может самопроизвольно переходить от более холодного тела к более горячему.
2. Формулировка по Оствальду: Вечный двигатель второго рода невозможен (т.е. не существует машины, которая бы полностью превращала теплоту в работу).

3. Формулировка по Кельвину: Невозможно получать работу, только охлаждая отдельное тело ниже температуры самой холодной части окружающей среды. Приведем ещё одну формулировку, связанную с энтропией: Каждая термодинамическая система обладает функцией состояния – энтропией (S), причем

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (28)$$

Знак «равно» относится к обратимым процессам, а знак «больше» - к необратимым.

Для изолированной системы второй закон термодинамики можно записать в виде *неравенства Клаузиуса*

$$dS \geq 0 \quad (29)$$

Таким образом, в реальных процессах энтропия изолированной системы возрастает и достигает максимального значения в состоянии равновесия.

Очевидно, что для обратимого процесса

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (30)$$

Отсюда легко получить соотношения для определения величины ΔS в *различных обратимых процессах*:

– *Изотермический процесс* (фазовые превращения первого рода – плавление, испарение, возгонка, превращение кристаллических модификаций)

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (31)$$

где ΔH – изменение энтальпии при фазовом переходе,

– Нагревание или охлаждение в *изобарных* условиях

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT \quad (32)$$

– Нагревание или охлаждение в *изохорных* условиях

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT \quad (33)$$

–Изменение энтропии в *процессах с идеальным газом*

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} + nR \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (34)$$

Если же требуется вычислить изменение энтропии в необратимом процессе, необходимо провести обратимый процесс между теми же начальным и конечным состояниями использовать тот факт, что энтропия – функция состояния, следовательно, ее *изменение не зависит от пути* процесса.

Первый и второй законы термодинамики можно объединить в так называемый *объединенный первый и второй закон* термодинамики, который для обратимых процессов записывается в виде

$$TdS = dU + pdV \quad (35)$$

В отличие от других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчёта, которая задаётся *постулатом Планка (третьим законом* термодинамики): Энтропия правильно образованного кристалла любого индивидуально-го вещества при абсолютном нуле равна нулю.

Постулат Планка позволяет ввести понятие *абсолютной энтропии* вещества (S_T^0), т.е. энтропии отсчитанной от нулевого значения при $T = 0$. Значения абсолютной энтропии ряда веществ приведены в справочниках. Третий закон термодинамики позволяет вычислить *абсолютное* значение энтропии для веществ в любом агрегатном состоянии, если известны экспериментальные значения теплоемкостей от 0 K до данной температуры, а также теплоты и температуры фазовых переходов. Так, уравнение для вычисления энтропии вещества в газообразном стандартном состоянии будет иметь вид:

$$S_T^0 = \int_0^{T_{пл}} \frac{C_P(m\text{ж})}{T} dT + \frac{\Delta_{пл} H^0}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_P(ж\text{д})}{T} dT + \frac{\Delta_{кип} H^0}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_P(г)}{T} dT \quad (36)$$

где индексы *тв*, *ж*, *г* относятся соответственно к твердому, жидкому и газообразному состоянию вещества.

Значение абсолютной энтропии вещества используют для расчёта изменения энтропии в химических реакциях:

$$\Delta_r S_{298}^0 = \sum_{\text{продукты}} \nu_i S_{i,298}^0 - \sum_{\text{исх. в-ва}} \nu_j S_{j,298}^0 \quad (37)$$

где S_{298}^0 - стандартная энтропия веществ при $T = 298 \text{ K}$.

При расчете изменения энтропии в химической реакции, проходящей при любой другой температуре T , используют уравнение

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (38)$$

Характеристическими функциями называются такие функции состояния системы, посредством которых и их производных могут быть выражены в явной форме все термодинамические свойства системы. Характеристическими функциями являются *внутренняя энергия (U)*, *энтальпия (H)*, *энтропия (S)*, *энергия Гельмгольца (A = U – TS)*, *энергия Гиббса (G = H – TS)*.

Особенность характеристических функций состоит в том, что свойством характеристичности они обладают лишь при определенном выборе независимых переменных, которые получили название естественных переменных. Для энергии Гельмгольца такими переменными являются V , T , для энергии Гиббса – T , P .

Энергия Гельмгольца и энергия Гиббса являются *термодинамическими потенциалами*, т.е. такими функциями состояния, убыль которых при обратимом переходе из состояния (1) в состояние (2) при двух постоянных параметрах (своих естественных переменных) равна полезной работе обратимого процесса (максимальной полезной работе, т.е не включает работу расширения).

Уравнения Гиббса-Гельмгольца связывают максимальную работу равновесных процессов с тепловыми эффектами неравновесных процессов, протека-

ющих между теми же начальным и конечным состояниями, но без совершения работы или с совершением только работы расширения

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P \quad (39)$$

$$\Delta A = \Delta U + T \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T} \right)_V \quad (40)$$

Можно показать, что если неизолированная изотермическая система не совершает работы ($dW = 0$), то при $T, V = const$ $dA \leq 0$, а при $T, P = const$ $dG \leq 0$, т.е. *самопроизвольный неравновесный процесс может идти только в сторону уменьшения энергии Гельмгольца (при $T, V = const$) или энергии Гиббса (при $T, P = const$) системы*, а равновесие наступает когда соответствующая энергия принимает минимальное значение ($dA = 0$ и $\Delta A = 0$; или $dG = 0$ и $\Delta G = 0$).

Отношение бесконечно малого изменения величины свободной энергии системы к бесконечно малому количеству компонента, внесенному в систему, есть *химический потенциал* μ_i данного компонента в системе:

$$\mu_i = \left(\frac{dG_i}{dn_i} \right)_{P,T,j \neq i} \quad (41)$$

$$\mu_i = \left(\frac{dA_i}{dn_i} \right)_{V,T,j \neq i} \quad (42)$$

Химический потенциал компонента связан с его парциальным давлением или концентрацией следующими соотношениями:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (43)$$

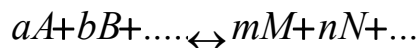
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (44)$$

где μ_i^0 – стандартный химический потенциал компонента.

Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия, которая может быть выражена через равновесные концен-

трации (С), парциальные давления (Р) или мольные доли (Х) реагирующих веществ.

Для реакции:



соответствующие константы равновесия выражаются следующим образом:

$$K_C = \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (45)$$

$$K_P = \frac{p_M^m \cdot p_N^n}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (46)$$

$$K_X = \frac{X_M^m \cdot X_N^n}{X_A^a \cdot X_B^b} \quad (47)$$

Связь между различными константами выражается уравнениями

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (48)$$

$$K_P = K_X P_{\text{общ}}^{\Delta n} \quad (49)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных участников реакции.

Величина константы равновесия K_P и K_C зависит только от природы реагирующих веществ и температуры.

Согласно *принципу Ле Шателье – Брауна*, если на систему, находящуюся в состоянии истинного равновесия, оказывается внешнее воздействие, то в системе возникает самопроизвольный процесс, компенсирующий данное воздействие.

Изменение $\Delta_r G$ или $\Delta_r A$ в химической реакции при заданных парциальных давлениях или концентрациях реагирующих веществ можно рассчитать по уравнению *изотермы химической реакции* (изотермы Вант - Гоффа):

$$\Delta_r A = \Delta_r A^0 + RT \ln \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad (50)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (51)$$

где C_i и P_i – неравновесные концентрации и парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции

Если система находится в состоянии химического равновесия, то изменение соответствующего термодинамического потенциала равно нулю. Получаем:

$$\Delta_r A^0 = -RT \ln \frac{C_M^m \cdot C_N^n}{C_A^a \cdot C_B^b} = -RT \ln K_C \quad (52)$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln \frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} = -RT \ln K_P \quad (53)$$

Здесь C_i и P_i – равновесные концентрации и парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции.

Уравнения (52) и (53) используют для расчёта констант равновесия K_P и K_C по термодинамическим данным.

Зависимость константы равновесия от температуры описывается *уравнением изобары и изохоры Вант-Гоффа*:

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H}{RT^2} \quad (54)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r U}{RT^2} \quad (55)$$

Здесь $\Delta_r H$ и $\Delta_r U$ – изменение энтальпии и внутренней энергии в ходе реакции (т.е. тепловой эффект реакции при $P = const$ и $V = const$, соответственно).

Для точного описания равновесий в реальных системах вместо давления вводится величина *фугитивности или летучести* (f), а вместо концентрации – величина *активности* (a). Они отличаются от давления и концентрации соответственно на множитель, называемый *коэффициентом активности*.

Например, в случае газов

$$f = p \cdot \gamma, \quad (56)$$

где γ – коэффициент активности или фугитивности.

Константа, выраженная через равновесные активности (a_i) называется термодинамической константой химического равновесия:

$$K_a = \frac{a_M^m \cdot a_N^n}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (57)$$

Фазовые равновесия.

Рассмотрим гетерогенную систему, в которой нет химических взаимодействий, а возможны лишь фазовые переходы. В такой системе при постоянной температуре и давлении существует определенное фазовое равновесие, которое характеризуется определенным числом фаз, компонентов и числом степеней термодинамической свободы системы.

Фазой называется совокупность частей системы, обладающих одинаковыми термодинамическими свойствами

Компонент – химически однородная составная часть системы, которая может быть выделена из системы и существовать вне её. Число независимых компонентов системы равно числу компонентов минус число возможных химических реакций между ними.

Число степеней свободы – число параметров состояния системы, которые могут быть одновременно произвольно изменены в некоторых пределах без изменения числа и природы фаз в системе.

В соответствии с *правилом фаз Гиббса*, число степеней свободы равновесной термодинамической системы (C) равно числу независимых компонентов системы (K) минус число фаз (Φ) плюс число внешних факторов, влияющих на равновесие. Для системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, можно записать:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (58)$$

На практике чаще рассматривают влияние на систему только одного переменного внешнего параметра (постоянное давление, или постоянная температура). В этом случае

$$C = K - \Phi + 1 \quad (59)$$

Число степеней свободы характеризует *вариантность системы*: система может быть невариантной ($C = 0$), моновариантной ($C = 1$), бивариантной ($C = 2$) и т. д.

В системах, состоящих из нескольких фаз одного вещества, возможно протекание фазовых переходов (плавление, испарение, возгонка, переходы между различными кристаллическими модификациями).

Влияние давления на температуру фазового перехода описывает *уравнение Клаузиуса – Клапейрона*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T \Delta V_{\phi.n.}} \quad (60)$$

где $\Delta H_{\phi.n.}$ – молярная теплота (энтальпия) фазового перехода.

$\Delta V_{\phi.n.} = V_2 - V_1$ – изменение молярного объема вещества при фазовом переходе.

Поскольку энтальпия плавления положительна, то знак производной $\frac{dP}{dT}$ зависит от знака $\Delta V_{\text{плавл.}}$. Для подавляющего большинства веществ $\Delta V_{\text{плавл.}} > 0$ и температура плавления растет с ростом давления. Однако существуют вещества (вода, висмут, галлий, сурьма, кремний), для которых $\Delta V_{\text{плавл.}} < 0$, и их температура плавления понижается с повышением давления.

Для процесса *плавления* легко получить *интегральную форму уравнения Клаузиуса-Клапейрона*, позволяющую рассчитать температуру фазового перехода при любом давлении

$$P_2 = P_1 + \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{\Delta V_{\phi.n.}} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (61)$$

Для процессов *возгонки* (сублимации) и испарения используется другая дифференциальная форма уравнения Клаузиуса – Клапейрона

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{RT^2} \quad (62)$$

Так как и $\Delta H_{\text{возг}}$, и $\Delta H_{\text{исп}}$ больше нуля, то давление насыщенного пара над веществом всегда увеличивается при увеличении температуры.

Интегральная форма уравнения для процессов возгонки и испарения записывается в виде

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{ф.п.}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (63)$$

Для систем с фазовыми переходами обычно рассматривают графическую зависимость состояния системы от внешних условий – т.н. *диаграммы состояния*.

Рассмотрим *диаграмму состояния воды* (рис.3.). Поскольку вода – единственное присутствующее в системе вещество, число независимых компонентов $K = 1$.

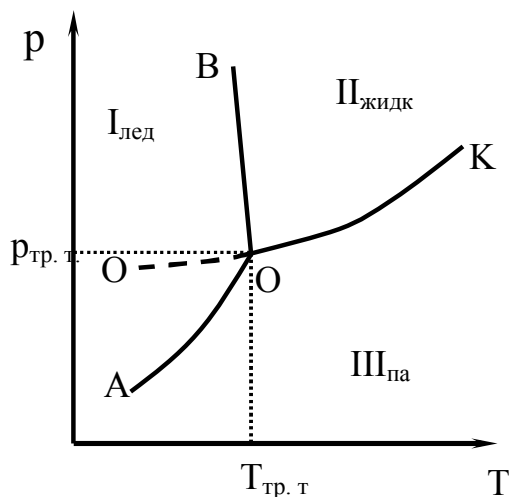


Рис. 3. Диаграмма состояния воды. Области I, II, III – однофазные области:

- I – область существования твердой воды (льда);
- II – область существования жидкой воды;
- III – область существования газообразной воды (пара).

В соответствии с правилом фаз Гиббса для однофазных областей $C = 1 - 1 + 2 = 2$, т.е. система бивариантна, и можно одновременно и независимо в некоторых пределах менять давление и температуру.

Кривая АО – кривая возгонки (давление насыщенного пара надо льдом).

Кривая ОК – кривая испарения (давление насыщенного над жидкой водой).

Кривая ОВ – это кривая плавления.

Все три кривые построены в соответствии с уравнением Клаузиуса-Клапейрона. Кривая ОА теоретически продолжается до абсолютного нуля, а кривая ОК заканчивается в критической точке воды ($T_{кр} = 607,46 \text{ К}$, $P_{кр} = 19,5 \text{ МПа}$). Выше критической температуры газ и жидкость не могут существовать как отдельные фазы.

Точка пересечения кривых О, называется *тройной точкой воды* и отвечает равновесию между тремя фазами. В тройной точке $\Phi = 3$, $C = 0$; следовательно, три фазы могут находиться в равновесии лишь при строго определенных значениях температуры и давления (для воды $P = 6,1 \text{ кПа}$; $T = 273,16 \text{ К}$).

РАСТВОРЫ

Раствор – это гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, состав которой может непрерывно изменяться в некоторых пределах без скачкообразного изменения её свойств. По агрегатному состоянию их разделяют на твердые растворы (твёрдые фазы переменного состава), жидкие растворы (можно получить при смешивании жидкостей, растворении твёрдых веществ или газов в жидкостях, плавлении твёрдых систем, содержащих более одного компонента) и газообразные растворы (смеси газов и реже растворы жидкостей или твёрдых веществ в газах).

Одной из важнейших характеристик раствора является его количественный состав – *концентрация* раствора. Существуют *различные способы выражения концентрации*:

1) массовая доля (W , безразмерная величина) или массовое содержание данного компонента, выраженное в процентах ($W, \%$)

$$W = \frac{m_i}{\sum m_i}, \quad (1)$$

$$W(\%) = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100\% \quad (2)$$

где m_i – масса i -го компонента

2) мольная (молярная) доля (x_i , безразмерная величина) – отношение количества молей растворенного вещества n_i к суммарному количеству молей всех компонентов раствора

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (3)$$

или мольный процент

$$x_i(\%) = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \cdot 100\% \quad (4)$$

Очевидно, что $\sum_i x_i = 1$.

3) молярная концентрация (молярность, C_M , моль·л⁻¹) – отношение количества молей растворенного вещества n_i к объему раствора V_p (л)

$$C_M = \frac{n_i}{V_p} = \frac{m}{M \cdot V_p}, \quad (5)$$

где m – масса растворенного вещества, г;

M – молекулярная масса растворенного вещества.

4) молярная концентрация эквивалентов (эквивалентная концентрация, нормальность C , моль-экв·л⁻¹) – отношение количества моль-эквивалентов растворенного вещества $n_э$ к объему раствора V_p (л)

$$C = \frac{n_э}{V_p} = \frac{m}{M_э \cdot V_p}, \quad (6)$$

где m – масса растворенного вещества, г;

$M_э$ – эквивалентная масса растворенного вещества (масса моль – эквивалента).

5) моляльная концентрация (моляльность m_i , моль·кг⁻¹) – количество молей растворенного компонента, приходящееся на 1000 г растворителя

$$m_i = \frac{\frac{n_i}{m_p}}{1000} = \frac{n_i \cdot 1000}{m_p} \quad (7)$$

где n_i – число молей растворенного компонента,
 m_p – масса растворителя (г).

Растворение – это самопроизвольный процесс, всегда сопровождающийся увеличением энтропии системы. Если при этом отсутствуют какие-либо тепловые или объемные эффекты ($\Delta_{mix}H = 0$, $\Delta_{mix}V = 0$), то образуется *идеальный раствор*. Для идеальных растворов силы взаимодействия между однородными и разнородными молекулами одинаковы.

Рассмотрим некоторые особенности образования растворов различных типов.

1) *Газообразное состояние вещества* характеризуется слабым взаимодействием между частицами и большими расстояниями между ними. Поэтому газы смешиваются практически в любых соотношениях (при очень высоких давлениях, когда плотность газов приближается к плотности жидкостей, может наблюдаться ограниченная растворимость). Для газовых смесей справедлив *закон Дальтона*: общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов

$$p_{общ} = \sum p_i = \frac{RT}{V} \sum x_i \quad (8)$$

$$p_i = x_i p, \quad (9)$$

где x_i – мольная доля.

2) *Растворимость газов в жидкостях* зависит от ряда факторов: природы газа и жидкости, давления, температуры концентрации растворенных в жидкости веществ и др. Зависимость растворимости газов от давления выражается *зако-*

ном Генри – Дальтона: растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью

$$C = k \cdot p \quad (10)$$

Здесь C – концентрация раствора газа в жидкости, k – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа.

Закон Генри – Дальтона справедлив только для разбавленных растворов при малых давлениях, когда газы можно считать идеальными.

Как правило, при растворении газа в жидкости выделяется теплота, поэтому с повышением температуры растворимость газов уменьшается.

Зависимость растворимости газов от концентрации электролитов в жидкости выражается *формулой Сеченова*

$$\frac{X_0}{X} = kC \quad (11)$$

где X и X_0 – растворимость газа в чистом растворителе и растворе электролита с концентрацией C ;

k – коэффициент пропорциональности.

3) *Жидкие вещества* в зависимости от их природы могут

- смешиваться в любых соотношениях (в этом случае говорят о неограниченной взаимной растворимости),
- быть практически нерастворимыми друг в друге,
- обладать ограниченной растворимостью.

Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью *диаграммы взаимной растворимости*.

На рис. 4 изображена диаграмма взаимной растворимости для системы анилин-вода, характеризующейся *ограниченной взаимной растворимостью* компонентов.

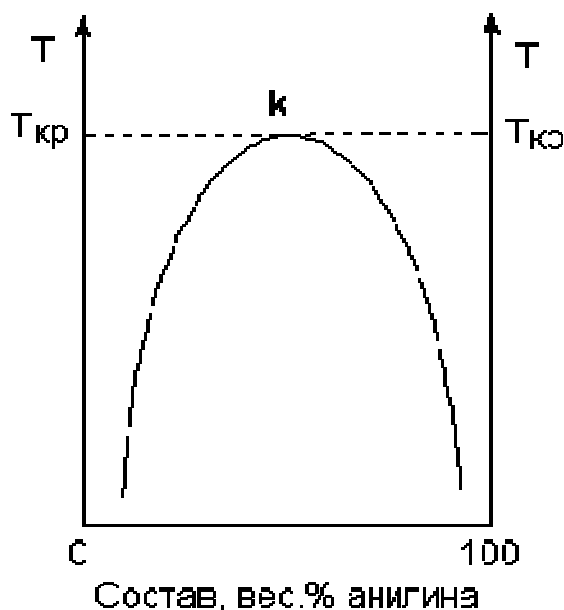


Рис. 4. Диаграмма растворимости системы анилин – вода.

Область под кривой – это область расслаивания жидкостей. Видно, что повышение температуры приводит к увеличению взаимной растворимости, и при температуре $T_{кр}=168^{\circ}\text{C}$, называемой критической температурой расслоения, взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной.

В смеси двух жидкостей, нерастворимых или ограниченно растворимых одна в другой, образуются два слоя (или чистые компоненты, или растворы жидкостей). Если в такую систему добавить третье вещество, растворимое в обеих жидкостях, то третий компонент распределится между обоими слоями, причем отношение концентраций в обоих слоях будет постоянным при данной температуре. Для подобных систем справедлив закон *распределения*: отношение активностей вещества, растворённого в двух слоях, есть величина постоянная при постоянной температуре, независящая от величин активностей:

$$K = \frac{a_3^1}{a_3^2} \quad (12)$$

где a_3^1 – активность третьего компонента в первом жидком слое;

a_3^2 – активность третьего компонента во втором жидком слое;

K – константа распределения, зависящая от температуры и природы веществ.

Из закона распределения следует, что вещество, растворенное в одном растворителе, можно извлечь из раствора, добавляя к нему второй растворитель, несмешивающийся с первым. Такое извлечение растворенного вещества из раствора называется *экстракцией*. Экстракция будет тем эффективнее, чем значительнее коэффициент распределения отличается от единицы в пользу второго растворителя.

Существуют также системы, для которых повышение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов.

4) *Растворимость твердых веществ в жидкостях* определяется природой веществ. Качественным обобщением экспериментальных данных по растворимости является принцип "подобное в подобном": полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот.

Растворение при постоянной температуре происходит до тех пор, пока не образуется насыщенный раствор. Концентрация насыщенного раствора характеризует растворимость (S , моль·л⁻¹) вещества в данном растворителе. Зависимость концентрации насыщенного раствора ($x_{i \text{ нас.}}$) от температуры выражается уравнением Шредера:

$$\ln x_{i \text{ нас.}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (13)$$

где $T_{i \text{ пл.}}$ — температура плавления чистого вещества,

$\Delta_{\text{пл}} H$ — энтальпия плавления этого вещества.

Зависимость растворимости от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости.

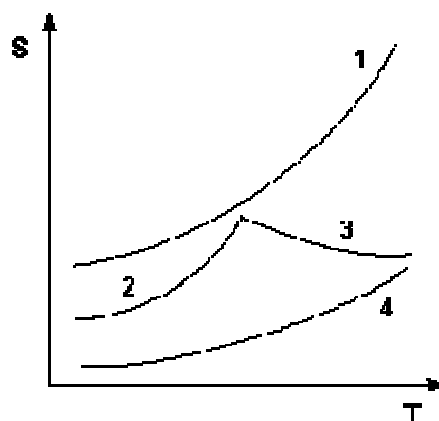


Рис. 5. Кривые растворимости некоторых солей в воде.

1 – KNO_3 , 2 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 3 – Na_2SO_4 , 4 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, то растворимость при увеличении температуры может не только увеличиваться, но и уменьшаться (согласно принципу Ле Шателье – Брауна).

Коллигативные свойства растворов – полностью определяются свойствами растворителя и линейно зависят только от количества молей растворенного вещества, но не от его природы. *К коллигативным свойствам относятся*

- осмотическое давление
- понижение давления пара растворителя над раствором
- понижение температуры замерзания раствора и повышение температуры кипения раствора нелетучего вещества

Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.

Если растворитель и раствор разделены полупроницаемой (т.е. проницаемой только для молекул растворителя) мембраной, то в силу различия химических потенциалов растворителя в растворе и чистого растворителя через мембрану будет наблюдаться односторонняя диффузия растворителя в раствор – *осмос*. Для того, чтобы прекратить массоперенос к раствору нужно приложить некоторое дополнительное давление π , которое и называется *осмотическим*

давлением. Вант – Гофф впервые предложил для осмотического давления количественную зависимость (закон Вант-Гоффа)

$$\pi = cRT,$$

или

$$\pi V = nRT, \quad (14)$$

где c – концентрация растворенного вещества (моль·л⁻¹),

n – число молей растворенного вещества,

V – объем раствора.

Таким образом, осмотическое давление в разбавленных растворах численно равно тому давлению, которое производило бы то же число молекул растворенного вещества, если бы оно в виде идеального газа занимало бы при данной температуре объем, равный объему раствора.

Осмотические эффекты чрезвычайно важны в биологических системах, поскольку большинство биологических мембран – стенки кишечника, стенки клеток – полупроницаемы. Осмос обуславливает поднятие воды по стеблю растений, рост клетки и многие другие явления. Слишком большой градиент концентрации приводит к разрыву или высушиванию клетки. Животные клетки имеют систему защиты, основанную на осморегуляции: организм животного стремится поддерживать осмотическое давление всех тканевых жидкостей на постоянном уровне. Например, осмотическое давление крови человека – 800 000 Н·м⁻². Такое же осмотическое давление имеет 0,9 %-ный раствор хлорида натрия – изотоничный крови физиологический раствор, широко применяемый в медицине.

Давление пара растворителя и растворенного вещества. Закон Рауля. Закон Генри.

Если компоненты бинарного (состоящего из двух компонентов) раствора летучи, то пар над раствором будет содержать оба компонента. Согласно закону Рауля парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором (p_i) прямо пропорционально его мольной доле в растворе

$$p_i = p_{0i} x_i, \quad (15)$$

причем коэффициент пропорциональности (p^0_i) равен давлению насыщенного пара над чистым растворителем при данной температуре. Поскольку сумма мольных долей всех компонентов раствора равна единице, для бинарного раствора легко получить следующее соотношение, также являющееся формулировкой первого закона Рауля:

$$\frac{(p_{0A} - p_A)}{p_{0A}} = x_B \quad (16)$$

(относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества и не зависит от природы растворенного вещества).

Закон Рауля выполняется для идеальных растворов. Идеальными при любых концентрациях можно считать растворы, компоненты которых близки по физическим и химическим свойствам (оптические изомеры, гомологи и т.п.), образование которых не сопровождается объёмными и тепловыми эффектами. Растворы, компоненты которых существенно различаются по физическим и химическим свойствам, подчиняются закону Рауля лишь в области бесконечно малых концентраций (предельно разбавленные растворы, в которых молярная доля растворенного вещества не превышает 0,005).

Для предельно разбавленного раствора давление пара растворенного вещества подчиняется *закону Генри*: парциальное давление насыщенного пара растворенного вещества пропорционально его мольной доле в растворе:

$$p_i = k_i \cdot x_i, \quad (17)$$

где k_i – константа Генри, имеющая размерность давления и определяемая природой газа.

Таким образом, в предельно разбавленных реальных растворах растворитель подчиняется закону Рауля, а растворенное вещество – закону Генри.

Для бинарного раствора, состоящего из компонентов А и В, неограниченно растворимых друг в друге, общее давление пара, согласно первому закону Рауля, равно

$$p = p_{0A}x_A + p_{0B}x_B = p_{0B}x_B + p_{0A}(1 - x_B) = p_{0A} - x_B(p_{0A} - p_{0B}) \quad (18)$$

Т.е. для идеальных растворов зависимость общего и парциальных давлений насыщенного пара от состава раствора является линейной при любых концентрациях (рис.6.).

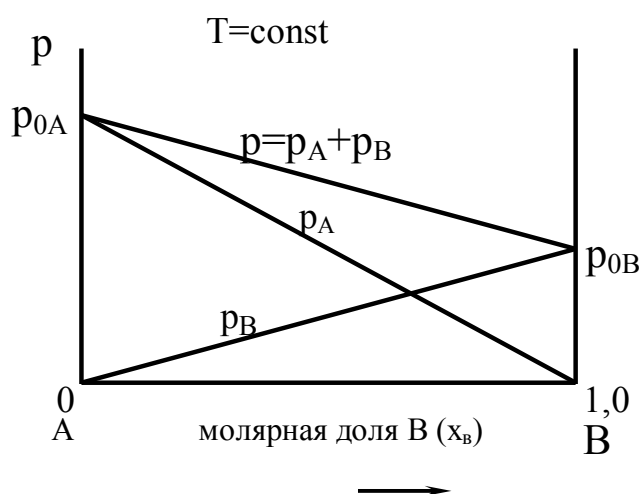


Рис. 6. Зависимость парциальных и общего давлений пара идеального раствора от концентрации.

Неидеальные растворы не подчиняются закону Рауля в форме $p_i = p_i^0 x_i$. Для них отношение p_i / p_i^0 равно уже не мольной доле, а некоторой функции a_i — *термодинамической активности* i -ого компонента в растворе, которая зависит как от температуры, так и от состава раствора. По физическому смыслу активность — это такая концентрация данного компонента в идеальном растворе, при которой он в последнем имеет такой же химический потенциал, что и в реальном растворе

Если пар подчиняется законам идеальных газов, то

$$\frac{P_i}{P_{0i}} = a_i = \gamma_i \cdot x_i, \quad (19)$$

где γ_i – коэффициент активности.

Величина коэффициента активности указывает на степень отклонения реальных растворов от идеальности.

Для реальных растворов могут наблюдаться как *положительные*, так и *отрицательные отклонения* от закона Рауля (рис. 7), что связано с различиями в силах межмолекулярного взаимодействия между однородными и разнородными молекулами компонентов раствора.

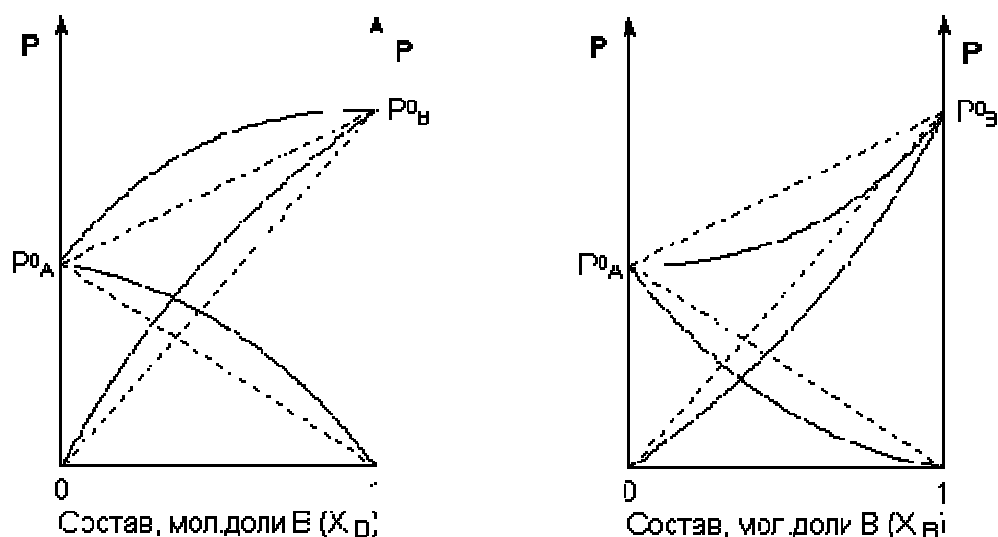


Рис. 7. Зависимость парциальных и общего давлений пара идеальных (штриховая линия) и реальных (сплошная линия) бинарных растворов от состава при положительных (слева) и отрицательных (справа) отклонениях от закона Рауля.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленных растворов.

Раствор в отличие от чистой жидкости не затвердевает полностью при постоянной температуре – при некоторой температуре (температура начала кристаллизации) начинают выделяться первые кристаллы твердой фазы и по мере кристаллизации температура раствора понижается. Если эти кристаллы

состоят только из растворителя, то температура замерзания раствора ($T_{зам}$) всегда ниже температуры замерзания чистого растворителя ($T_{пл}$). Разность температур замерзания растворителя и раствора называют *понижением температуры замерзания* раствора ($\Delta T_{зам}$):

$$\Delta T_{зам} = T_{пл} - T_{зам} \quad (20)$$

Можно показать, что понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_{зам} = \left[\frac{RT_{пл}^2 \cdot M}{\Delta_{пл} H \cdot 1000} \right] \cdot m = K \cdot m \quad (21)$$

где M — молекулярная масса растворителя;

$\Delta_{пл} H$ — энтальпия плавления растворителя;

m — моляльность раствора;

K — криоскопическая постоянная, зависящая от свойств только растворителя, и численно равная понижению температуры замерзания одномоляльного раствора. Для воды $K = 1,86$.

Диссоциация растворенного вещества приводит к увеличению числа частиц (ионов). Поэтому для растворов электролитов

$$\Delta T_{зам} = i \cdot K \cdot m \quad (22)$$

где i — *изотонический коэффициент Вант-Гоффа*, показывающий во сколько раз увеличилось число частиц в растворе вследствие диссоциации.

Изотонический коэффициент можно определить из соотношения

$$i = 1 + \alpha \cdot (n-1) \quad (23)$$

где α — степень диссоциации,

n — число ионов, на которые распадается молекула.

Метод определения молекулярных масс по понижению температуры замерзания раствора называется *криоскопией*. Очевидно, что молекулярная масса растворенного вещества определяется как

$$M = \frac{K \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_{зам}}, \quad (24)$$

где g_2 – масса растворенного вещества, g_1 – масса растворителя.

Раствор, как и любая жидкость, кипит, когда давление насыщенного пара станет равным внешнему давлению. Если растворенное вещество нелетучее, то пар будет содержать только растворитель. По закону Рауля $p_i < p^0_i$, поэтому температура кипения такого раствора ($T_{кип}$) всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя ($T^0_{кип}$) при том же давлении. Повышение температуры кипения ($\Delta T_{кип} = T^0_{кип} - T_{кип}$) раствора пропорционально понижению давления насыщенного пара и, следовательно, прямо пропорционально моляльной концентрации раствора

$$\Delta T_{кип} = \left[\frac{RT_{окип}^2 \cdot M}{\Delta_{исп} H \cdot 1000} \right] \cdot m = E \cdot m \quad (25)$$

где M — молекулярная масса растворителя;

$\Delta_{исп} H$ — энтальпия испарения растворителя;

m — моляльность раствора;

E – *эбулиоскопическая постоянная*, зависящая от свойств только растворителя, и численно равная повышению температуры кипения одномоляльного раствора.

Для растворов электролитов

$$\Delta T_{зам} = i \cdot E \cdot m \quad (26)$$

Метод определения молекулярной массы растворенного вещества по повышению точки кипения раствора называется *эбулиоскопией*

$$M = \frac{K \cdot g_2 \cdot 1000}{g_1 \cdot \Delta T_{кип}} \quad (27)$$

Ввиду заметно больших экспериментальных трудностей, эбулиоскопический метод определения молекулярной массы применяется реже криоскопического.

Таким образом, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества прямо пропор-

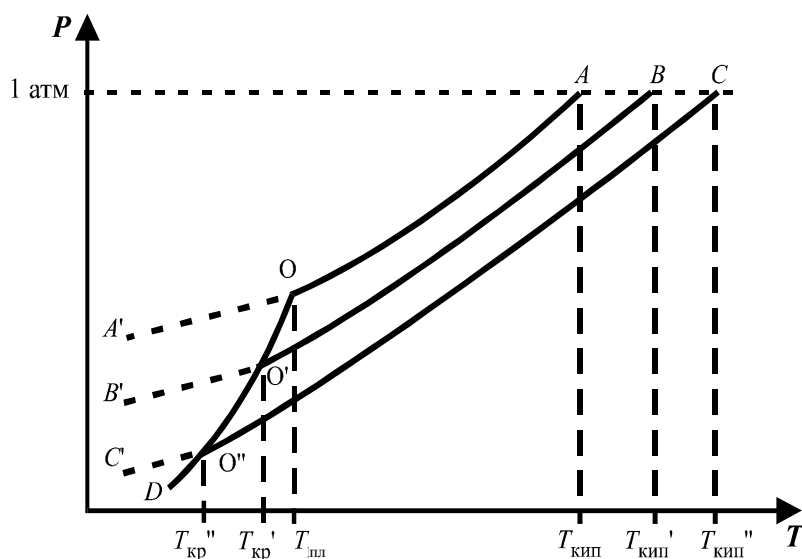


Рис. 8. Зависимость давления насыщенного пара растворителя от T .

ционально молярной концентрации раствора и не зависит от природы растворенного вещества. Кривые OA и OD – температурные зависимости давления насыщенного пара над чистыми жидким и твердым растворителем; кривые BO' и CO'' – давления насыщенного пара над растворами разных составов для случая, когда растворенное вещество нелетучее. Кривые OA' , $O'B'$, $O''C'$ показывают ход с температурой давления паров над переохлажденным чистым растворителем (OA') и переохлажденными растворами соответствующих составов ($O'B'$, $O''C'$). Кристаллы растворителя будут находиться в равновесии с раствором, когда кривая OD пересечет кривые BB' , CC' при соответствующих температурах $T_{кр}'$ и $T_{кр}''$.

Содержание компонентов раствора в паровой фазе будет, как правило, отличаться от содержания их в растворе – пар относительно богаче более летучим компонентом, температура кипения которого ниже. Однако существуют и так называемые *азеотропные растворы*, у которых состав жидкой фазы и пара одинаков. Путём перегонки азеотропные растворы не разделяются.

Растворы электролитов.

Для объяснения особенностей свойств растворов электролитов *С. Аррениус* предложил *теорию электролитической диссоциации*, основывающуюся на следующих *постулатах*:

- 1). Молекулы электролита подвергаются в растворах диссоциации на катионы и анионы. Взаимодействие между ионами отсутствует.
- 2). Диссоциация может быть полной или частичной, она характеризуется степенью диссоциации α , которая равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул
- 3). По способности к диссоциации электролиты разделяются на сильные ($\alpha = 1$) и слабые ($0 < \alpha < 1$).

Причина диссоциации – взаимодействие растворенного вещества с молекулами растворителя.

Процесс диссоциации слабых электролитов обратим и может быть описан константой равновесия, называемой *константой диссоциации* K_d . Для слабого бинарного электролита типа КА справедлив закон разбавления *Оствальда*

$$K_d = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha} \quad (28)$$

Сильные электролиты в растворах любых концентраций полностью диссоциируют на ионы и, следовательно, закономерности, полученные для слабых электролитов, не могут применяться к ним без соответствующих поправок.

Количественные расчеты для растворов сильных электролитов осуществляют с использованием понятий «активность электролита» (a) и «активность ионов» (a_+ , a_-):

$$a = a_+^{v_+} \cdot a_-^{v_-} \quad (29)$$

Очевидно, что для бинарного электролита, диссоциирующего по схеме $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$ соблюдается равенство $a_+ = a_-$. Следовательно в этом случае $a = a_+ \cdot a_-$.

Экспериментальных методов определения активности отдельных ионов не существует. Поэтому введено понятие *средней ионной активности* (a_{\pm})

$$a_{\pm} = \left(a_{+}^{v_{+}} \cdot a_{-}^{v_{-}} \right)^{1/v}, \quad (30)$$

и *среднего ионного коэффициента активности* (γ_{\pm})

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{+}^{v_{+}} \cdot \gamma_{-}^{v_{-}} \right)^{1/v}, \quad (31)$$

где $v = v_{+} + v_{-}$

Теория сильных электролитов позволяет рассчитать средние коэффициенты активности ионов. В области разбавленных растворов справедлив *предельный закон Дебая-Гюккеля*:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}, \quad (32)$$

где A – константа, зависящая от диэлектрической проницаемости растворителя

и температуры, z_i – заряд i -ого иона, I – ионная сила раствора ($I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2$).

Для водных растворов бинарных электролитов при 25°C справедливо соотношение

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 z^2 \cdot \sqrt{I}. \quad (33)$$

Электропроводность растворов электролитов.

Растворы электролитов обладают ионной проводимостью (являются *проводниками второго рода*). В качестве количественной меры способности раствора проводить электрический ток используют *удельную электропроводность* (κ , Ом⁻¹·см⁻¹). Удельная электропроводность характеризует электропроводность объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь 1 см² и расположенными на расстоянии 1 см друг от друга. Удельная электропроводность раствора связана с его сопротивлением R соот-

ношением

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S}, \quad (34)$$

где l – расстояние между электродами, S – площадь поперечного сечения электродов.

Удельная электропроводность возрастает с увеличением температуры, что вызвано увеличением скорости движения ионов главным образом из-за понижения вязкости раствора. Обычно при повышении температуры на 1 градус электропроводность увеличивается на 1,5 – 2%.

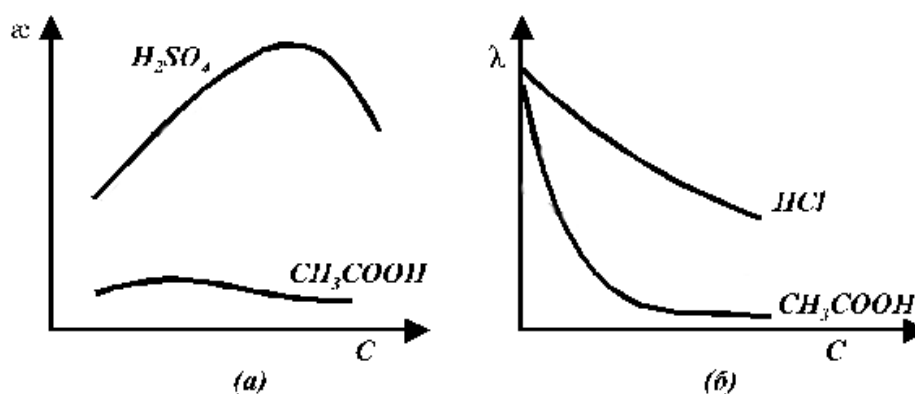


Рис. 9. Зависимость удельной (а) и эквивалентной (б) электропроводности от концентрации раствора электролита.

С ростом концентрации электролита κ сначала возрастает в связи с увеличением числа ионов в растворе, однако затем начинает сказываться ион-ионное взаимодействие, приводящее к замедлению движения ионов, а также к их ассоциации. Поэтому почти всегда зависимость удельной электропроводности от концентрации электролита проходит через максимум (см. рис. 9).

Удельную электропроводность легко измерить непосредственно и затем пересчитать в эквивалентную электропроводность λ , позволяющую выделить эффекты ион – ионного взаимодействия. Она представляет собой электропроводность объёма раствора содержащего 1 моль-экв растворенного вещества и заключённого между двумя параллельными электродами соответствующей площади, находящихся на расстоянии в 1 см друг от друга. Эквивалентная электропроводность (λ , Ом \cdot 1·(моль-экв) \cdot 1·см 2) связана с удельной электропроводностью соотношением

$$\lambda = \frac{\alpha \cdot 1000}{C}, \quad (35)$$

где C – нормальность раствора электролита (или $\lambda = \frac{\alpha}{C}$, если концентрация выражена в моль – экв·см⁻³).

Эквивалентная электропроводность растворов электролитов с разбавлением возрастает и в области предельных разбавлений достигает значения λ_{∞} – электропроводности при бесконечном разбавлении или *предельной эквивалентной электропроводности*, соответствующей электропроводности бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами.

В реальном растворе эквивалентная электропроводность электролита зависит от подвижности ионов и подчиняется *закону Кольрауша*:

– для раствора сильного электролита ($\alpha = 1$)

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-, \quad (36)$$

– для раствора слабого электролита

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-), \quad (37)$$

– в бесконечно разбавленном растворе

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}, \quad (38)$$

где λ_+ и λ_- – подвижность катиона и аниона соответственно (подвижность ионов связана с абсолютными скоростями их движения u_+ и u_- соотношениями

$$\lambda_+ = u_+ \cdot F \text{ и } \lambda_- = u_- \cdot F).$$

Значения $\lambda_{\infty+}$ и $\lambda_{\infty-}$ (предельные подвижности ионов) табулированы в справочниках.

Для растворов слабого электролита степень диссоциации α может быть найдена как

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (39)$$

С учетом закона разбавления Оствальда константа диссоциации для бинарного слабого электролита

$$K = \frac{\lambda^2 C}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda)} \quad (40)$$

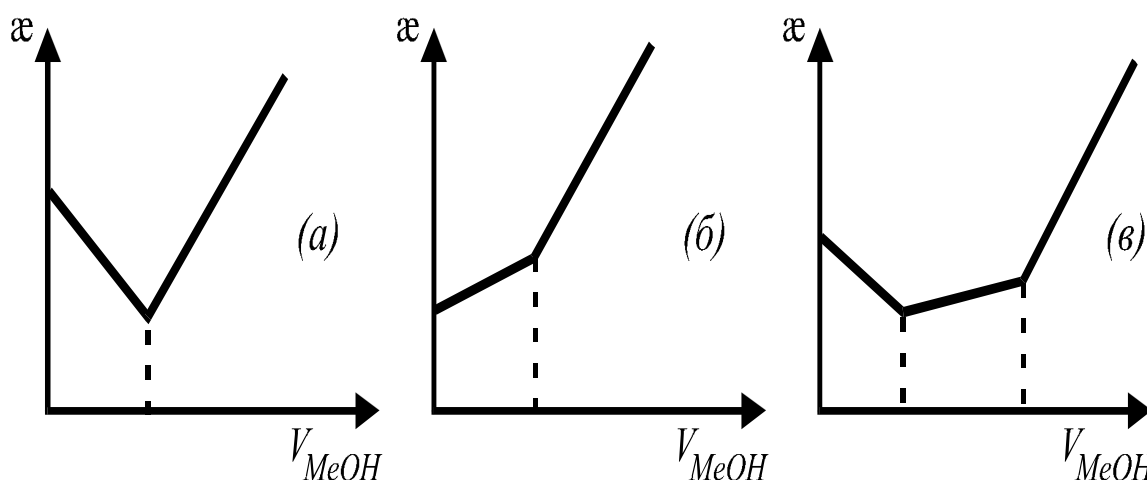


Рис. 10. Кривые кондуктометрического титрования.

(а) – титрование сильной кислоты щелочью; (б) – титрование слабой кислоты щелочью; (в) – титрование смеси слабой и сильной кислот щелочью.

Для сильного электролита отношение $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ учитывает влияние электростатического взаимодействия ионов на скорость их движения и называется коэффициентом электропроводности.

Измерение электропроводности растворов в процессе титрования лежит в основе *кондуктометрического метода исследования*, позволяющего установить эквивалентную точку титрования. Метод не требует применения индикаторов и особенно удобен в тех случаях, когда необходимо проанализировать

мутные, окрашенные или содержащие осадки растворы. Точку эквивалентности находят по графику “электропроводность – объём титрующего раствора” как точку пересечения двух прямых или точку перегиба. За ходом реакции следят по изменению удельной электропроводности или сопротивления раствора, которое связано с заменой в растворе одних ионов другими, с иной подвижностью. Максимальной подвижностью обладают ионы H^+ (H_3O^+) и OH^- .

На рис. 10 представлены типичные кривые кондуктометрического титрования.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Взаимное превращение электрической и химической форм энергии происходит в электрохимических системах, состоящих из проводника первого рода, обладающего электронной проводимостью (металлы) и находящегося в контакте с проводником второго рода, обладающим ионной проводимостью (электролиты). На границе раздела двух фаз происходит перенос электрического заряда, т.е. протекает электрохимическая реакция. Такая система называется *электродом*.

Если, например, в электродном процессе участвует только одно вещество в окисленной (*Ox*) и восстановленной (*Red*) формах, то электродную реакцию можно записать как $Ox + ne \leftrightarrow Red$.

Состояние заряженной частицы в фазе определяется величиной электрохимического потенциала

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot g, \quad (1)$$

где z_i – заряд иона, g – внутренний потенциал, отвечающий работе переноса единичного отрицательного заряда из бесконечности в вакууме вглубь фазы.

Равновесие электрохимической системы характеризуется равенством электрохимических потенциалов заряженных частиц в различных фазах.

При переходе заряженных частиц (ионов, электронов) через границу раздела, металл и раствор приобретают электрический заряд, и на границе их раздела создается двойной электрический слой, которому соответствует некоторый скачок потенциала φ

$$\varphi = g_2 - g_1 = \frac{\mu_i^{\text{оI}} - \mu_i^{\text{оII}}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i, \quad (2)$$

или

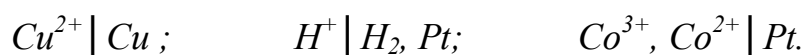
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{z_i \cdot F} \ln a_i. \quad (3)$$

Поскольку разность электрических потенциалов экспериментально можно измерить только между двумя точками одной и той же фазы, *электродный потенциал φ нельзя измерить абсолютно. Для определения относительного значения электродного потенциала измеряют электродвижущую силу (E) электрохимической цепи, построенной из стандартного водородного электрода и данного электрода. ЭДС такой цепи принимается равной потенциалу данного электрода ($E_{\text{Ox/Red}}$).*

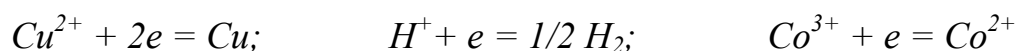
Классификация электродов.

При схематической записи электрохимических систем, а также уравнений протекающих в них реакций, принято соблюдать следующие *основные правила*:

- слева от вертикальной черты (граница раздела фаз, на которой возникает скачок потенциала) указывают вещества (ионы), находящиеся в растворе, а справа
- вещества, образующие другую фазу, или электродный материал, например



- уравнение электродной реакции записывается так, чтобы слева располагались вещества в окисленной форме и электроны, а справа вещества в восстановленной форме



Электрохимической характеристикой электрода является *электродный потенциал* ($E_{\text{Ox/Red}}$), величина которого вычисляется по *уравнению Нернста*.

В общем случае

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod_i a_i^{\nu_i \text{Ox}}}{\prod_j a_j^{\nu_j \text{Red}}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{b_0}{n} \lg \frac{\prod_i a_i^{\nu_i \text{Ox}}}{\prod_j a_j^{\nu_j \text{Red}}}, \quad (4)$$

где $E^0_{\text{Ox/Red}}$ – стандартный электродный потенциал,

n – число электронов в элементарной электродной реакции,

$$b_0 = 2,3 \cdot \frac{RT}{F} \text{ (при 298 К } b_0 = 0,059).$$

К *электродам первого рода* относятся металлические электроды, обратимые относительно катионов (в том числе и амальгамные) и металлоидные, обратимые относительно анионов, например $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ и $\text{Se}^{2-} | \text{Se}$.

Уравнение потенциалоопределяющей реакции на электродах, обратимых относительно катионов, имеет вид $M^{n+} + ne = M$. Электродный потенциал (с учетом того, что активность вещества в виде конденсированной фазы постоянного состава при данной температуре постоянна и равна единице) составит

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}. \quad (5)$$

Для амальгамного электрода соответственно запишем $M^{n+} + ne = M(\text{Hg})$

$$E_{M^{n+}/M} = E^0_{M^{n+}/M} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M(\text{Hg})}}. \quad (6)$$

где $a_{M(\text{Hg})}$ – активность металла в амальгаме.

К *электродам первого рода* относятся также *газовые электроды* (иногда их выделяют в отдельную группу). Они могут быть обратимыми как по отно-

шению к катиону, так и по отношению к аниону. Металл в газовых электродах создает электропроводящий контакт, он должен быть инертен по отношению к веществам, входящим в состав электрода, и способен катализировать только один потенциалопределяющий процесс. Наилучшим образом этим требованиям, отвечает платина, электролитически покрытая платиновой чернью для обеспечения большей поверхности электрода. Примером газовых электродом является водородный электрод $H^+ | H_2, Pt$, на котором протекает реакция $H^+ + e = 1/2 H_2$

При расчете потенциалов газовых электродов *активность газов* (при не-больших давлениях) *принимается равной их относительным парциальным давлениям*.

Стандартный потенциал водородного электрода при всех температурах условно принят равным нулю:

$$E^{\circ}_{H^+ / H_2, Pt} = 0. \quad (7)$$

Поэтому

$$E_{H^+ / H_2, Pt} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{\tilde{p}_{H_2}}, \quad (8)$$

где \tilde{p}_{H_2} – относительное парциальное давление водорода.

При $\tilde{p}_{H_2} = 1$ потенциал электрода определяется величиной pH

$$E_{H^+ / H_2, Pt} = -b_0 pH, \quad (9)$$

поэтому водородный электрод применяется как индикаторный при экспериментальном определении pH растворов.

Потенциалы всех других электродов принято определять по отношению к потенциалу стандартного водородного электрода ($a_{H^+} = 1; \tilde{p}_{H_2} = 1$). Такая условная шкала потенциалов называется *водородной шкалой*.

Электроды второго рода являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. По отношению к трудно растворимому соединению раствор должен быть насыщенным. Электроды $A^{n-}/MA, M$ являются обратимыми по отношению к анионам, и уравнение потенциалообразующей электродной реакции имеет вид $MA + ne = M + A^{n-}$.

Этой реакции соответствует уравнение для расчета электродного потенциала

$$E_{A^{n-}/MA, M} = E_{A^{n-}/MA, M}^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{A^{n-}} \quad (10)$$

Отметим, что электрод второго рода формально можно рассматривать и как электрод первого рода, обратимый относительно катиона (активность катиона M^{n+} в растворе определяется произведением растворимости соединения MA).

Вследствие устойчивости величины электродных потенциалов электроды второго рода могут применяться как *электроды сравнения* при потенциометрических измерениях. Наиболее часто с этой целью используют *каломельный* ($Ct / Hg_2Cl_2, Hg$) и *хлорсеребряный* ($Ct / AgCl, Ag$) электроды.

Окислительно-восстановительные электроды, как правило, состоят из инертного вещества с электронной проводимостью (например, платины), погруженного в раствор, содержащий вещество с различной степенью окисления Ox и Red (схема электрода $Ox, Red / Pt$).

Металл в этих системах обменивается электронами с участниками окислительно-восстановительной реакции и принимает определенный потенциал при установлении равновесного состояния.

Уравнение потенциалоопределяющей реакции имеет вид $Ox + ne = Red$. К окислительно-восстановительным электродам относятся, в первую очередь, электроды, у которых окисленная и восстановленная формы соединения представляют собой ионы, причем электродная реакция состоит в перемене их сте-

пени окисления. Например, системе $Sn^{4+}, Sn^{2+} | Pt$ соответствует потенциалопределяющая реакция $Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$.

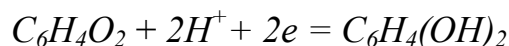
Потенциал окислительно-восстановительного электрода определяется по уравнению

$$E_{Ox,Red/Pt} = E_{Ox,Red/Pt}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (11)$$

где $E_{Ox,Red/Pt}^0$ – стандартный потенциал окислительно-восстановительного электрода.

Существуют более сложные окислительно-восстановительные электроды, в потенциалопределяющих реакциях, в которых участвуют ионы H^+ и молекулы воды (например, *хингидронный электрод* $C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^+ | Pt$). В воде хингидрон (эквимольное соединение хинона и гидрохинона) малорастворим и распадается на хинон $C_6H_4O_2$ и гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$.

В соответствии с потенциалопределяющей реакцией



потенциал хингидронного электрода равен

$$E_{x,2x/Pt} = E_{x,2x/Pt}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_x \cdot a_{H^+}^2}{a_{2x}} = E_{x,2x/Pt}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_x \cdot a_{H^+}}{a_{2x}}, \quad (12)$$

где a_x и a_{2x} – активности хинона и гидрохинона соответственно.

Поскольку активности хинона и гидрохинона практически одинаковы, уравнение для потенциала принимает вид

$$E_{x,2x/Pt} = E_{x,2x/Pt}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_{x,2x/Pt}^0 - b_0 pH \quad (13)$$

Таким образом, электрод $C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^+ | Pt$ может быть использован для определения pH растворов. Значение pH рассчитывается по уравнению

$$pH = (E_{x,2x/Pt}^0 - E_{эс} - E) / b_0, \quad (14)$$

где $E_{эс}$ – потенциал электрода сравнения; E – ЭДС цепи, состоящей из хингидронного электрода и электрода сравнения.

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к так называемым *ионоселективным* или *мембранным электродам*. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; мембранные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна, по обе стороны мембраны.

Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т.е. обратимого по отношению к иону H^+) выражается уравнением

$$E_{см} = E_{см}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E_{см}^0 - 2,3 \frac{RT}{F} pH \quad (15)$$

Отметим, что стандартный потенциал стеклянного электрода со временем изменяется, поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением *pH* калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным значением *pH*.

Классификация электрохимических цепей.

Электрохимической цепью называется система, состоящая из двух или нескольких электродов. Это устройство для преобразования энергии химической окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления.

При схематической записи электрохимических цепей (гальванических элементов), а также уравнений протекающих в них реакций принято соблюдать следующие *основные правила*:

– при записи электрохимической цепи, составленной из двух электродов, слева записывают отрицательный электрод (анод), например

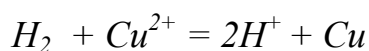


Стандартный водородный электрод всегда записывают слева.

– при включении между растворами солевого мостика (насыщенный раствор KCl , обозначается $||$), используемого для устранения диффузионного потенциала (возникает на границе растворов электролитов вследствие различной подвижности ионов) схема элемента записывается следующим образом



– полное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе, записывается как разность электродных реакций, протекающих на катоде ($\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$, восстановление) и аноде ($2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$, окисление)



Электрохимическая цепь будет равновесной, если электрохимическое равновесие осуществлено на каждой фазовой границе. При этом условии *электродвижущая сила складывается из суммы скачков потенциала на всех фазовых границах.*

Предельное значение напряжения гальванического элемента при токе через элемент, стремящемся к нулю, называется *электродвижущей силой* (ЭДС). ЭДС любого гальванического элемента без учета диффузионного потенциала определяется как разность потенциалов положительного и отрицательного электродов

$$E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}}. \quad (16)$$

По характеру суммарного процесса, лежащего в основе действия гальванического элемента *электрохимические цепи делятся на химические, концентрационные и физические.*

– *Концентрационные* электрохимические цепи состоят из электродов с одинаковыми потенциалопределяющими реакциями, но активности одного (или нескольких) участников реакции на каждом из электродов различны. Стандартные электродные потенциалы электродов одинаковы, поэтому они не входят в уравнение Нернста для ЭДС цепи

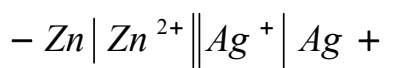
Например, ЭДС концентрационной цепи $- Ag | AgNO_3(a_1) || AgNO_3(a_2) | Ag +$
 $a_1 < a_2$

определяется следующим образом

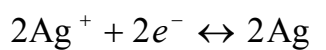
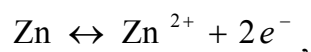
$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_2)}{(a_1)} \quad (17)$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный.

– *Химические* цепи состоят из электродов, потенциалопределяющие реакции которых различны. Электрическая энергия возникает за счет энергии суммарной химической реакции. Примером такой цепи может служить серебряно-цинковый элемент:



Уравнения электродных реакций



Суммарная потенциалопределяющая реакция в цепи



ЭДС элемента в соответствии с уравнением Нернста составит

$$E^0 = E_{Ag^+/Ag}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Ag^+}^2}{a_{Zn^{2+}}} \quad (18)$$

– *Физические* цепи делятся на *аллотропические* и *гравитационные*. В аллотропических цепях менее устойчивое состояние одного из электродов обусловлено тем, что он изготовлен из метастабильной модификации элемента. ЭДС таких цепей рассчитывается по уравнению

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}, \quad (19)$$

где ΔG – энергия Гиббса перехода метастабильной модификации в стабильную. Гравитационные цепи состоят обычно из двух жидких электродов разной высоты h , изготовленных из одного и того же металла. Электроды погружены в раствор соли данного металла, например $- Hg (h_1) | HgA | Hg (h_2) +$, ($h_1 > h_2$)

Поскольку источником энергии элемента является потенциальная энергия, то ЭДС гравитационной цепи равна

$$E = M_{Hg} \cdot g \cdot \frac{\Delta h}{1000F} \quad (20)$$

КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Химическая кинетика представляет собой раздел физической химии, изучающий механизмы химических реакций и закономерности их протекания во времени.

Скорость химической реакции (W) – это изменение количества вещества, вступающего в реакцию (или образующегося в результате реакции) в единице объема в единицу времени.

Истинная (мгновенная) скорость реакции определяется соотношением

$$W = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}, \quad (1)$$

где n – число молей или молекул вещества, V – объем системы, t – время.

Если система замкнута и ее объем постоянен, то

$$W = \pm \frac{dc}{dt}, \quad (2)$$

где C – концентрация вещества.

Скорость реакции всегда положительна. Размерность скорости – моль·л⁻¹·с⁻¹; молекула см⁻³·с⁻¹ и т.д.

Основной постулат химической кинетики определяет, что при постоянной температуре скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени

$$W = k \cdot C_1^b \cdot C_2^d \cdot C_3^f \dots, \quad (3)$$

где k – константа скорости химической реакции, которая зависит от температуры и не зависит от времени и концентрации,

b, d, f – частные порядки по исходным веществам.

Порядок реакции в целом (n) определяется как сумма частных порядков. В кинетике реакции классифицируют по их порядку: $n = 1$ – реакция первого порядка, $n = 2$ – реакция второго порядка и т.д. Элементарные реакции с $n > 3$ не встречаются. Очевидно, что размерность константы скорости определяется порядком реакции и составляет $[c^{1-n}, t^{-1}]$.

Молекулярностью реакции называют число частиц, участвующих в элементарной реакции. В отличие от порядка реакции, молекулярность всегда целое число. Различают моно-, би- и тримолекулярные реакции. Порядок и молекулярность реакции совпадают, если процесс является одностадийным.

С точки зрения формальной кинетики необратимыми являются такие реакции, для которых через некоторое время с начала их протекания исходные вещества не удается обнаружить аналитическими методами.

Кинетика простых реакций.

Рассмотрим необратимые гомогенные простые реакции нулевого, первого и второго порядков.

Реакции нулевого порядка.

В соответствии с основным постулатом химической кинетики дифференциальное кинетическое уравнение для скорости такой реакции будет иметь вид

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_0 \quad (4)$$

где k_0 – константа скорости реакции нулевого порядка,

a – концентрация исходного вещества в начальный момент времени ,

$(a-x)$ – концентрация исходного вещества в момент времени t (текущая концентрация).

Отсюда, после решения дифференциального уравнения (4), получим интегральное кинетическое уравнение для константы скорости

$$k_0 = \frac{a - (a-x)}{t} \quad (5)$$

Как следует из уравнения (5), для реакций нулевого порядка наблюдается линейное уменьшение концентрации исходного вещества с течением времени, что позволяет найти константу скорости также и графически по тангенсу угла наклона прямой в координатах $(a-x) - t$.

Время полупревращения $t_{1/2}$ (время, за которое в реакцию вступает половина исходного вещества) определяется выражением

$$t_{1/2} = \frac{a}{2k_0} \quad (6)$$

Реакции первого порядка

Рассмотрим реакцию типа $A \rightarrow B$. Скорость реакции, выраженная через изменение концентрации вещества А, составит

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \quad (7)$$

Отсюда получим выражение для константы скорости реакции первого порядка

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (8)$$

Константу скорости можно определить графически (по тангенсу соответствующего угла наклона прямой). Для этого строят график в координатах $\ln(a-x) - t$.

Для времени полупревращения получаем

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} \quad (9)$$

Видно, что для реакций первого порядка время полупревращения не зависит от начальной концентрации исходного вещества.

Реакции второго порядка

Этот тип реакций может быть представлен двумя схемами:



Наиболее простой случай – *схема (а)*. Дифференциальное уравнение скорости в соответствии с основным постулатом имеет вид

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_{11}(a-x)^2 \quad (10)$$

После интегрирования получаем выражение для константы скорости k_{11}

$$k_{11} = \frac{1}{t} \frac{a - (a-x)}{a(a-x)} \quad (11)$$

Графическое определение k_{11} проводят, исходя из графика в линейных координатах

$$\frac{1}{a-x} - t$$

В отличие от реакций первого порядка, для реакций второго порядка время полупревращения зависит от начальной концентрации исходного вещества

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak_{11}} \quad (12)$$

Рассмотрим более сложную схему (б), причем будем считать, что начальные концентрации веществ А и В не равны между собой и составляют a и b , соответственно. Тогда дифференциальное уравнение скорости примет вид

$$\frac{dx}{dt} = k_{11}(a-x)(b-x) \quad (13)$$

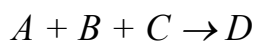
После интегрирования получим

$$k_{11} = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (14)$$

Методы определения порядка реакции

1) Метод изоляции или метод избытка

Если в реакции участвуют несколько реагирующих веществ, то общий порядок реакции равен сумме частных. Частный порядок n_i можно определить, взяв все вещества, кроме данного, в большом избытке. Так, в случае реакции



для определения порядка n_A вещества В и С берут в таком большом избытке, чтобы их концентрации практически не изменялась

$$k_n C_B^{n_2} C_C^{n_3} = const = k' \quad (15)$$

Тогда скорость реакции оказывается зависящей только от концентрации вещества А

$$W = k' C_A^{n_1} \quad (16)$$

Так последовательно «выделяют» порядок реакции по каждому из реагирующих веществ.

Далее для определения частного порядка реакции (или общего порядка, если в реакции участвует только одно вещество) используют один из описанных ниже методов.

2) Метод подстановки

Опытные результаты – текущие концентрации веществ C_i в моменты времени t_i соответственно – последовательно подставляют в интегральные кинетические уравнения реакций нулевого, первого, второго порядков и определяют, какое из уравнений дает практически постоянную величину константы скорости. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции. *Графический вариант метода подстановки* предполагает построение линейных графиков в координатах $f(C) - t$, причем вид функции $f(C)$ определяется порядком реакции.

3) Определение порядка реакции по времени полупревращения

Для определения порядка реакции необходимо провести хотя бы два опыта с различными начальными концентрациями – C_0^1 и C_0^{11} .

В этом случае

$$n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}^1 / t_{1/2}^{11})}{\ln(C_0^{11} / C_0^1)} \quad (17)$$

Возможен графический вариант метода: по оси ординат откладываются значения $\ln(t_{1/2})$, а по оси абсцисс – значения $\ln C_0$.

4) Дифференциальный метод Вант-Гоффа.

Прологарифмируем уравнение $W = k \cdot C_A^n$:

$$\ln W = \ln k + n \ln C_A \quad (18)$$

Очевидно, что в координатах $\ln W - \ln C$ мы получим линейную зависимость, причем $n = \operatorname{tg} \alpha$ (рис. 11)

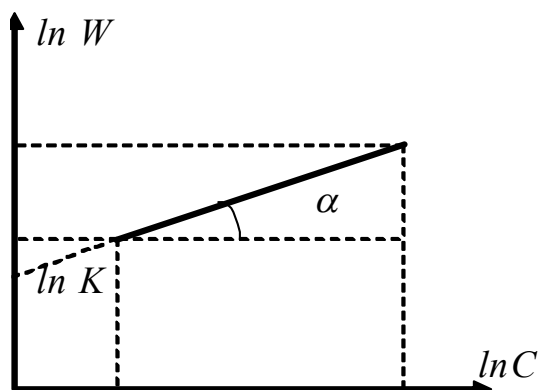


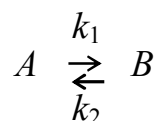
Рис.11. Определение порядка реакции дифференциальным методом Вант-Гоффа.

Кинетика сложных реакций.

Сложными являются такие реакции, при которых в системе одновременно протекают как минимум две реакции с участием тех же реагирующих веществ.

1) *Обратимые реакции*

Наиболее простой обратимой реакцией будет реакция типа



Особенностью обратимых реакций является тот факт, что они протекают до установления состояния равновесия, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Такое состояние наступает при $t = t_\infty$; в этот момент времени $x = x_\infty$.

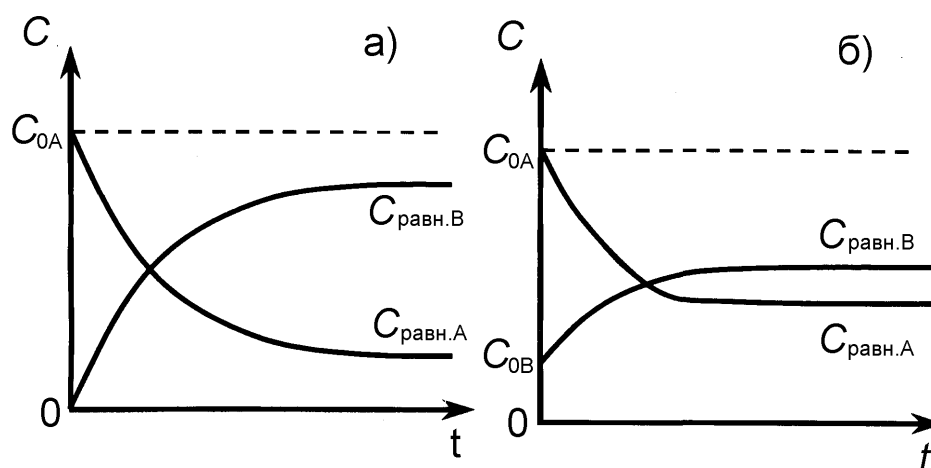


Рис.12. Зависимость концентраций реагента и продукта от времени для обратимой реакции первого порядка: а) $C_0^B = 0$, б) $C_0^B \neq 0$.

Согласно закону действующих масс, константа равновесия K_c может быть представлена как

$$K_c = \frac{C_{равн.В}^B}{C_{равн.А}^A} = \frac{k_1}{k_2} \quad (19)$$

С учетом принципа независимости химических реакций для скорости можно записать

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(b+x), \quad (20)$$

где b – начальная, концентрация вещества В,

$(b+x)$ – текущая концентрация вещества В.

После несложных преобразований получим

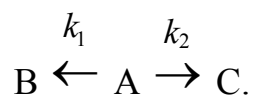
$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}, \quad (21)$$

$$x_\infty = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2}$$

где

2) Параллельные реакции

Простейшая схема параллельной реакции это схема, состоящая из двух одновременно протекающих реакций первого порядка



С учетом принципа независимости, основной постулат химической кинетики позволяет записать

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a - x) \quad (22)$$

Уравнение легко интегрируется

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (23)$$

Очевидно, что в любой момент времени t отношение концентраций продуктов реакции будет величиной постоянной

$$\frac{x_B}{x_C} = \frac{k_1}{k_2} \quad (24)$$

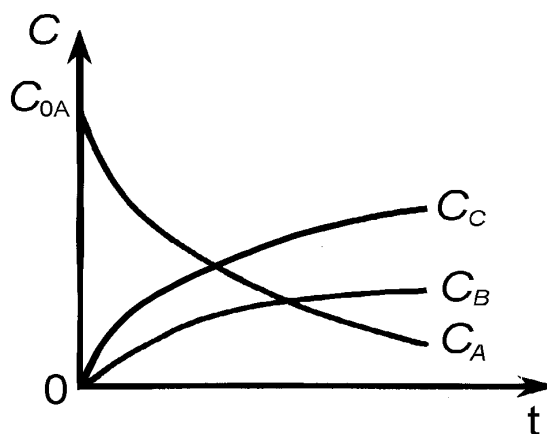


Рис.13. Зависимость концентраций реагента и продукта от времени для параллельных реакций первого порядка.

Совместное решение уравнений (23)-(24) позволит найти константы k_1 и k_2 отдельно.

3) Последовательные реакции

К последовательным относят реакции типа $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.

Приведенная реакция является необратимой двухстадийной, причем обе составляющие ее реакции являются необратимыми реакциями первого порядка.

Скорость реакции может быть выражена через изменение концентрации любого участника реакции

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 \cdot C_A \quad (25)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \quad (26)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B \quad (27)$$

Кинетические кривые для рассматриваемого случая показаны на рис.14.

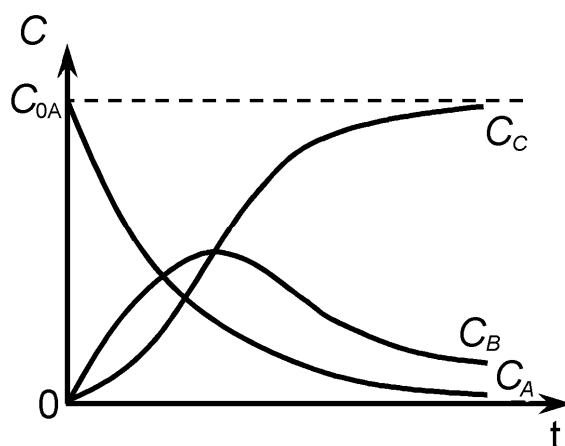


Рис.14. Зависимость концентраций реагента и продукта от времени для последовательных реакций.

Положение максимума на кривой « C_B » (и точки перегиба на кривой « C_C ») определяются взаимным соотношением величин k_1 и k_2 :

Скорость всего процесса будет определяться лимитирующей стадией сложной реакции. В соответствии с принципом лимитирующей стадии скорость последовательной реакции определяется скоростью наиболее медленной ста-

дии, суммарная скорость параллельных реакций определяется скоростью наиболее быстрой стадии.

Зависимость скорости реакции от температуры.

В подавляющем большинстве случаев скорость реакции растет с увеличением температуры, что связано с увеличением константы скорости реакции.

Согласно *эмпирическому правилу Вант-Гоффа*, при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2-4 раза. Для количественного описания наблюдаемой зависимости введен температурный коэффициент γ

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad \text{или} \quad \gamma^n = \frac{k_{T+10n}}{k_T} \quad (28)$$

Правило Вант-Гоффа справедливо лишь в области температур вблизи комнатной.

Более точную зависимость дает *уравнение Аррениуса*

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2} \quad (29)$$

Или в интегральной форме

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (30)$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (31)$$

Здесь E_A – *энергия активации* химической реакции (для простых одностадийных реакций это минимальный избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которой должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в реакцию). Обычно величину энергии активации выражают в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Множитель A в уравнении (30) принято называть *предэкспоненциальным множителем*. Его величина определяется типом реакции.

Теоретический расчет константы скорости химической реакции возможен в рамках *теории активных столкновения* (ТАС) и *теории активированного комплекса* (ТАК).

Теория активных столкновений основана на подсчёте числа столкновений между реагирующими частицами в единице объема в единицу времени. Однако взаимодействие частиц происходит лишь тогда, если столкновения окажутся активными, то есть будут обладать определенным запасом энергии. Следовательно, необходимо учитывать распределение частиц по энергиям (распределение Больцмана), а также взаимную пространственную ориентацию сталкивающихся частиц.

Теория активированного комплекса рассматривает процесс взаимодействия атома А с двухатомной молекулой ВС проходящим через некоторое промежуточное состояние системы – активированный комплекс:



Расчет константы скорости производят с использованием методов статистической термодинамики.

Фотохимические реакции – это реакции, происходящие под действием светового излучения (обычно видимого или УФ– излучения). При поглощении света происходит первичная реакция (фотохимическая активация) и молекула переходит в возбуждённое состояние. Возбуждённая молекула может испытывать последующие превращения (вторичные реакции):

- 1) флуоресценция – быстрое испускание света и переход в исходное электронное состояние;
- 2) фосфоресценция – испускание света с некоторой задержкой по времени, которая необходима для того, чтобы молекула за счёт безызлучательных процессов перешла в другое возбуждённое состояние;
- 3) дезактивация при соударении с другой частицей;
- 4) диссоциация;

5) собственно химическая реакция с другими молекулами.

Квантовый выход φ фотохимической реакции равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощённых фотонов. По *закону эквивалентности Эйнштейна*, каждый поглощённый фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы. Это означает, что теоретически первичный квантовый выход всегда равен 1.

Экспериментально определяемые значения квантового выхода могут изменяться в широких пределах ($10^{-3} < \varphi < 10^6$) за счёт вторичных процессов. Высокие значения квантового выхода ($\varphi > 1$) обычно свидетельствуют о протекании цепной реакции. Низкие значения ($\varphi < 1$) характерны для реакций, включающих процессы релаксации, т.е. потери энергии возбуждения.

Кинетика гетерогенных химических реакций.

Гетерогенные реакции – это реакции, протекающие на границе раздела фаз в тонком диффузном слое. Так, для реакции, протекающей на границе твердая фаза – жидкая фаза, можно выделить следующие основные стадии:

- подвод исходных веществ из объема раствора к поверхности раздела фаз;
- протекание химической реакции в тонком диффузном слое;
- отвод продуктов реакции вглубь раствора.

Поскольку гетерогенные процессы многостадийны, то скорость процесса в целом определяется скоростью наиболее медленной стадии. В соответствии с этим выделяют три области протекания гетерогенных процессов:

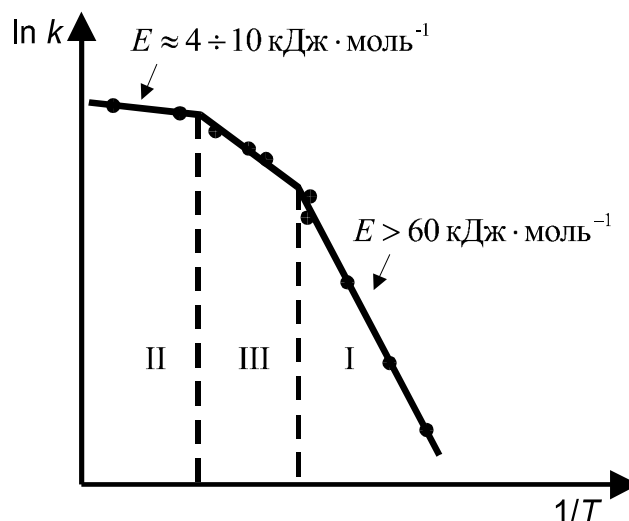


Рис. 16. Области протекания гетерогенных химических процессов.

I — кинетическая, II — диффузионная, III — переходная области.

- 1) *Кинетическая область* — скорость диффузии значительно превышает скорость собственно химической реакции. Энергия активации реакции, протекающей в этой области, будет составлять более $60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (что характерно для химических реакций). В кинетической области концентрации реагирующего вещества в объеме и на поверхности раздела фаз мало отличаются и практически постоянны.
- 2) *Диффузионная область* — скорость собственно химической реакции значительно превышает скорость диффузии и все подведенное к поверхности раздела фаз вещество практически сразу превращается в продукт реакции. Энергия активации в этой области невелика и составляет менее $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, что соответствует энергии активации процесса диффузии.
- 3) *Переходная область* — скорости диффузии и химической реакции соизмеримы между собой. Опытная энергия активации здесь более $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и увеличивается при понижении температуры.

Изменение температуры или интенсивное перемешивание могут перевести реакцию из одной области в другую.

Основные положения теории катализа.

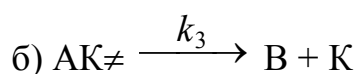
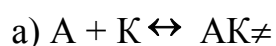
Под *катализом* понимают процесс изменения скорости химической реакции под действием особых веществ (катализаторов), многократно взаимодействующих с молекулами исходных реагентов с образованием промежуточных продуктов и не расходующихся в реакциях (катализаторы вступают в реакцию на промежуточных этапах и полностью регенерируются по завершении реакции в неизменном виде).

Частным случаем катализа является *автокатализ*, при котором свойствами катализатора обладает промежуточное соединение или продукты реакции.

Различают *гомогенный и гетерогенный катализ*. При гомогенном катализе все реагирующие вещества и катализатор находятся в одной фазе, при гетерогенном — катализатор составляет отдельную, обычно твердую, фазу.

Механизм действия катализаторов связан с тем, что они образуют промежуточные соединения с исходными реагентами, изменяя тем самым путь реакции и уменьшая энергию активации.

На рис.17 представлено уменьшение энергии активации каталитической бимолекулярной реакции по сравнению с некаталитической. Механизм такой реакции можно представить схемой



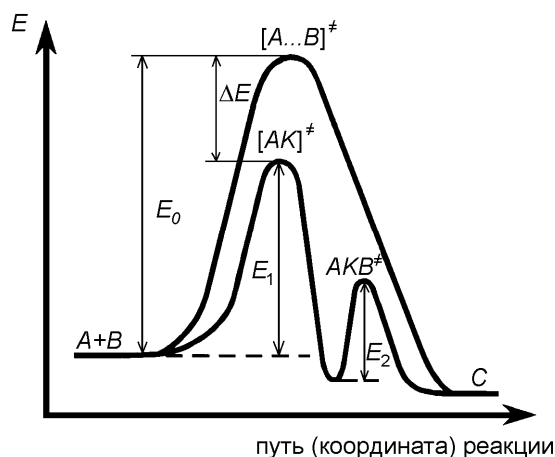
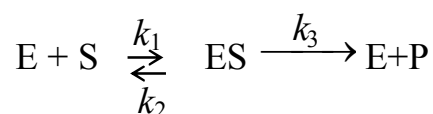


Рис.17. Изменение потенциальной энергии в гомогенной каталитической и не-каталитической реакциях.

Исключительное значение в гомогенном катализе занимает *ферментативный катализ* – основа жизнедеятельности животных и растений.

Ферменты состоят либо целиком, либо в основном из белков. Каталитической активностью обладает не вся молекула фермента, а лишь определенный ее участок, называемый *активным центром*. Активный центр соединяется с молекулой реагирующего вещества, образуя непрочное промежуточное соединение, способное к дальнейшим превращениям. При этом активный центр вступает в соединение только с теми молекулами, структура которых подобна структуре активного центра. Этим, по-видимому, объясняется специфичность действия ферментов.

Для описания кинетики ферментативных реакций используют *уравнение Михаэлиса–Ментен*. Реакция с одним исходным веществом (субстратом) S , которое превращается в продукт P в присутствии катализатора E (таким катализатором может быть фермент) описывается схемой



Для скорости такой ферментативной реакции можно получить

$$W = \frac{k_3 C_{E_0} C_S}{C_S + k_M}, \quad (32)$$

где k_M – константа Михаэлиса,

$$k_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (33)$$

Очевидно, что при $C_S \ll k_M$, скорость образования продукта прямо пропорциональна C_S . Если же $C_S \gg k_M$, то скорость образования продукта не зависит от C_S и имеет максимальную величину ($W_{\max} = k_3 C_{E_0}$).

Уравнение Михаэлиса–Ментен показывает, что при больших концентрациях исходного вещества весь катализатор входит в состав промежуточного соединения ES . Концентрация ES достигает предельного значения C_{E_0} . Следовательно, и скорость получения продукта достигает предельной для данного количества катализатора величины, обозначаемой W_{\max} .

Так как при *гетерогенном катализе* катализатор представляет собой отдельную фазу и каталитические процессы происходят на его поверхности (границе раздела фаз), то огромную роль в протекании гетерогенно-каталитических реакций играют процессы массопереноса. Каталитическая реакция может лимитироваться одной из стадий (диффузия исходных веществ к поверхности катализатора, адсорбция исходных веществ на активных центрах катализатора, собственно реакция между адсорбированными молекулами, десорбция продуктов с поверхности катализатора, отвод продуктов вглубь раствора или газовой фазы) и происходить в диффузионной, кинетической или переходной области. Основными современными теориями гетерогенного катализа являются *мультиплетная теория и теория активных ансамблей*.

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Коллоидная химия – раздел химической науки, изучающий свойства вещества в дисперсном (т.е. раздробленном) состоянии и поверхностные явления в дисперсных системах.

Дисперсные системы – это гетерогенные системы из двух или большего числа фаз с сильно развитой поверхностью раздела между ними.

Обычно одна из фаз образует непрерывную *дисперсионную среду*, в объеме которой распределена *дисперсная фаза* в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков. Характерными для дисперсных систем являются процессы, происходящие именно на поверхности, а не внутри фазы.

Коллоидные системы широко распространены в природе. Это – облака, туманы, почвы, глинистые и цементные растворы, руды, продукты питания (хлеб, молоко, масло, мёд), напитки (чай, кофе, сок), растительные и животные ткани, биологические жидкости (слюна, кровь, моча) и др. Коллоидный уровень материи соответствует «молекулярному уровню» в биологии.

Методы получения и очистки коллоидных систем.

Имеются два возможных пути получения коллоидных растворов. Один путь состоит в укрупнении частиц при агрегации молекул или ионов – *конденсационный метод*. Второй путь заключается в измельчении крупных частиц до коллоидной дисперсности – *метод диспергирования*.

Метод конденсации.

Метод основан на образовании в гомогенной среде новой фазы, имеющей коллоидную степень дисперсности. При этом возможны различные пути:

1). Получение коллоидного раствора в результате протекания химических реакций (гидролиз, окисление, восстановление, реакции двойного обмена и др.), протекающих с образованием труднорастворимых веществ. Стабилизатором

коллоидной системы в этом случае обычно служит одно из реагирующих веществ взятое *в избытке* по отношению к стехиометрическому составу.

2). *Метод замены растворителя*: раствор вещества понемногу прибавляют к жидкости, которая хорошо смешивается с растворителем, но в которой растворенное вещество настолько мало растворимо, что выделяется в виде высокодисперсной фазы. Этот метод относится к физической конденсации.

3). Получение коллоидного раствора *конденсацией паров*: при понижении температуры пар становится пересыщенным и, конденсируясь, образуя дисперсную фазу. Так, например, в воздухе образуются туман и облака.

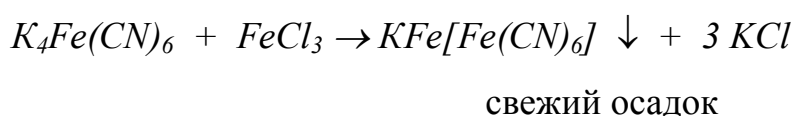
Метод диспергирования.

Методы измельчения крупных образований до коллоидного состояния подразделяются на

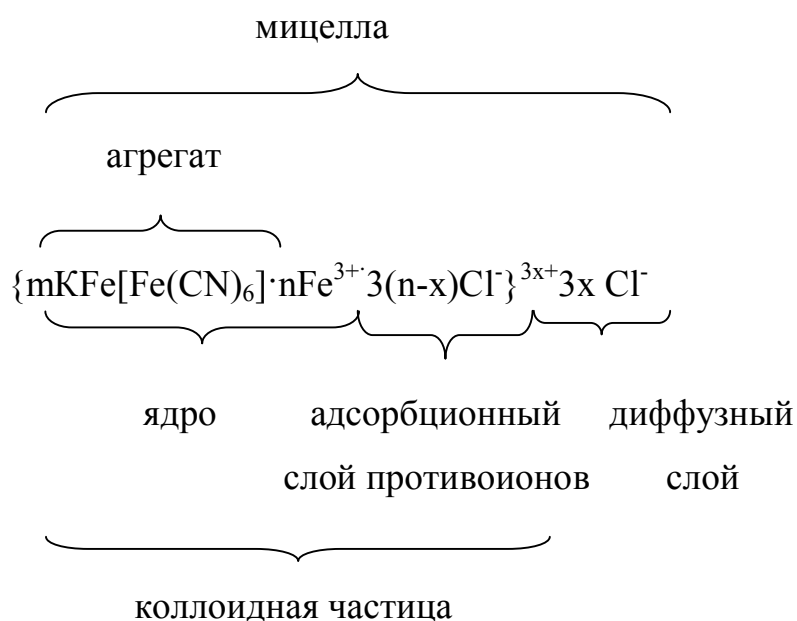
- 1). *Механическое диспергирование* – один из основных путей образования коллоидных систем в природе.
- 2). *Диспергирование при помощи ультразвука*. Так получают, частности, коллоидные растворы лекарственных веществ.
- 3). *Электрическое диспергирование* – через охлажденную дисперсионную среду пропускают электрический ток между электродами (создается электрическая дуга), изготовленными из материала, коллоидный раствор которого хотят получить.
- 4). *Пептизация* – перевод рыхлого осадка, полученного в результате коагуляции, снова в коллоидный раствор путем промывания осадка растворителем с целью вымывания избытка коагулирующих ионов.

Рассмотрим получение золь на примере *получения золя берлинской лазури методом адсорбционной пептизации*.

Приготовим осадок берлинской лазури $KFe[Fe(CN)_6]$:



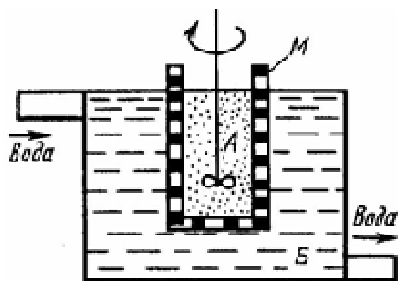
При добавлении к осадку электролита FeCl_3 (пептизатор), происходит образование золя, структурная единица дисперсной фазы которого называется *мицеллой*: ионы Fe^{3+} (*потенциалопределяющие ионы*) адсорбируются на поверхности ядра мицеллы ($m\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), заряжая его положительно. Затем к ядру мицеллы притягиваются ионы Cl^- – *противоионы*. Часть этих ионов, составляющая *адсорбционный слой*, прочно удерживается у поверхности ядра за счет электростатических и адсорбционных сил. Ядро вместе с адсорбционным слоем составляет *коллоидную частицу*. Остальные противоионы связаны с ядром только электростатическими силами. Они образуют *диффузный слой*. Наличие заряда у коллоидных частиц приводит к их отталкиванию и обеспечивает устойчивость золя.



5) *Самопроизвольное диспергирование*. Если на границе раздела «твердое тело – дисперсионная среда» или «жидкость – дисперсионная среда» поверхностное натяжение мало, происходит самопроизвольное диспергирование. Примером самопроизвольного диспергирования может служить самодиспергирование жиров в желудке под действием желчных кислот.

Очистка коллоидных систем проводят методом диализа или электродиализа.

Диализ основан на различной проницаемости мембран по отношению к ионам и коллоидным частицам.



Диализатор состоит из сосуда с растворителем, в котором помещен другой сосуд с коллоидным раствором, отделенным от растворителя полупроницаемой мембраной. Ионы электролитов будут проникать из коллоидного раствора в чистый растворитель и коллоидный раствор со временем будет избавлен от избытка электролитов, что

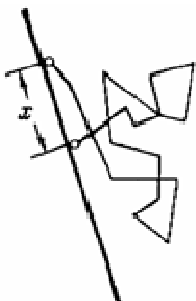
значительно повысит его устойчивость. Для ускорения диализа повышают температуру, увеличивают поверхность мембраны. Диализ также ускоряют, увеличивая скорость движения ионов электролита действием постоянного электрического тока. Такой диализ называется *электродиализом*.

Диализ широко используется для очистки растворов белков и других ВМС от растворенных солей, электродиализ – для обессоливания воды, молочной сыворотки, обескисливания цитрусовых соков.

Очистку коллоидных систем от избыточного электролита осуществляют также методом *ультрафильтрации*. В процессе ультрафильтрации, движущей силой которого является разность давлений по обе стороны мембраны, через мембрану проходят ионы и молекулы воды, а коллоидные частицы задерживаются. По диаметру пор ультрафильтра, начинающего задерживать частицы, рассчитывают их диаметр. В биохимии методом ультрафильтрации часто определяют размеры белковых частиц и т. д. В микробиологии ультрафильтрация получила широкое применение при изучении размеров вирусов и бактериофагов.

Молекулярно – кинетические свойства коллоидных систем обнаруживаются в таких явлениях как броуновское движение, диффузия, осмотическое давление.

Диффузия – самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации частиц под влиянием их теплового хаотического движения. Процесс диффузии необратим.



Броуновское движение проявляется в хаотическом и непрерывном движении частиц дисперсной фазы под действием ударов молекул растворителя, находящихся в состоянии интенсивного молекулярно–теплового движения. Траектория движения таких частиц представляет собой ломаную линию неопределенной конфигурации. Количественной мерой перемещения частицы при броуновском движении является величина *среднего смещения* (или сдвига) частицы $\bar{\Delta}$ за некоторый промежуток времени τ – расстояние между проекциями начальной 1 и конечной 2 точек траектории на ось смещений (на ось x). Смещения одинаково вероятны как слева направо, так и в противоположном направлении. Поэтому за большой промежуток времени $\bar{\Delta}$ может быть равно нулю. В связи с этим вычисляют среднюю квадратичную величину всех смещений без учета направления движения:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}, \quad (1)$$

где n — число смещений (число отрезков ломаной линии);

Δ_i — отдельные проекции смещения частицы на ось x .

Эйнштейном и Смолуховским показано, что среднее значение квадрата смещения частицы за время τ равно

$$\Delta^2 = 2 \cdot D \cdot \tau, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии.

Эйнштейн показал, что коэффициент D связан с размерами диффундирующих частиц уравнением

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \quad (3)$$

где η - вязкость среды, N_A – число Авогадро, r — радиус сферических частиц, размер которых много больше размера молекул растворителя.

Уравнение (3) позволяет определять размер частиц коллоидных растворов и молекулярную массу полимеров.

Из уравнения (2) следует, что чем крупнее частица, тем меньше величина ее смещения. С увеличением размера частиц прежде всего прекращается поступательное броуновское движение, затем исчезает вращательное движение и остается только колебательное.

Осмоз – процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку от раствора с меньшей концентрацией растворенного вещества к раствору с большей концентрацией. Давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы привести его уровень к уровню чистого растворителя, называют *осмотическим давлением* (π). Осмотическое давление является *коллигативным* свойством раствора. В коллоидных растворах *роль отдельной «молекулы»* играет *коллоидная частица*, состоящая из множества молекул.

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} RT = \nu k T, \quad (4)$$

где k – константа Больцмана, ν - частичная концентрация.

Осмотическое давление коллоидных растворов намного меньше, чем для истинных растворов такой же массовой концентрации, так как из-за больших размеров число коллоидных частиц в единице объема намного меньше числа молекул в истинном растворе.

Седиментацией называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести. Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотностей частиц ρ и среды ρ_0 и вязкостью среды. Скорость седиментации шарообразных частиц с радиусом r равна

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}, \quad (5)$$

где g — ускорение силы тяжести.

Для частиц произвольной формы уравнение (5) дает эквивалентный радиус (радиус сферической частицы, оседающей с той же скоростью). Способность к седиментации выражают через *константу седиментации*, величина которой определяется как отношение скорости седиментации к ускорению свободного падения g :

$$S_{\text{сед}} = \frac{v}{g}. \quad (6)$$

Она зависит от размеров частиц, их плотности и плотности среды, температуры. Величина, обратная константе седиментации, является мерой кинетической устойчивости дисперсной системы:

$$\frac{1}{S_{\text{сед}}} = \frac{g}{v}. \quad (7)$$

Седиментация приводит дисперсную систему к упорядоченному состоянию, так как оседающие частицы располагаются по высоте в соответствии с их размерами. Однако этому процессу противодействуют броуновское движение и диффузия, стремящиеся распределить частицы равномерно по всему объему дисперсионной среды. В результате устанавливается *седиментационно-диффузионное равновесие*, которое описывается *гипсометрическим законом Лапласа-Перрена*:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_A m g}{RT} \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right) (h_2 - h_1), \quad (8)$$

где v_1 и v_2 — частичные концентрации на высотах h_1 и h_2 , соответственно,

m — масса частицы,

ρ — плотность вещества, из которого состоит частица,

ρ_0 — плотность дисперсионной среды.

Поверхностное натяжение (σ) – сила (направлена тангенциально к поверхности жидкости), действующая на единицу длины границы раздела фаз и обуславливающая сокращение поверхности жидкости. Для увеличения поверхности жидкости необходимо затратить работу по преодолению сил внутреннего давления. Если $p, T = const$, то такой процесс приводит к увеличению поверхностной энергии Гиббса:

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dS} \right)_{p, T, n_i} \quad (9)$$

Поверхностное натяжение зависит от температуры, природы жидких веществ, диэлектрической проницаемости веществ, величины диполя и поляризуемости молекул.

Адсорбция – это самопроизвольное концентрирование вещества на твердой или жидкой поверхности раздела фаз. Движущей силой адсорбции является избыточная поверхностная энергия на границе раздела фаз. Адсорбируемое вещество называется *адсорбатом*, а адсорбирующее – *адсорбентом*. Различают *химическую* и *физическую адсорбцию*. При химической адсорбции образуются химические связи; физическая адсорбция вызвана ван-дер-ваальсовым взаимодействием. При повышении температуры физическая адсорбция понижается. Нагревание усиливает химическую адсорбцию.

Для количественной характеристики адсорбции используют *полную (абсолютную) адсорбцию* A (количество вещества, адсорбированного единицей поверхности или массы адсорбента), и *удельную (избыточную) или гиббсовскую адсорбцию* Γ (избыток адсорбированного компонента в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объеме фазы, приходящийся на единицу площади раздела фаз).

Уравнение Гиббса связывает адсорбцию Γ растворенного вещества с изменением поверхностного натяжения раствора:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T, \quad (10)$$

где C – равновесная концентрация вещества в растворе.

Из уравнения (10) следует, что адсорбцию можно определить по понижению поверхностного натяжения жидкости с ростом концентрации вещества в растворе.

Вещества, понижающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называются *поверхностно – активными (ПАВ)*, для них

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T < 0,$$

К этой группе относятся соединения с несимметричным строением молекул, состоящих из полярных и неполярных групп. Полярными свойствами обладают –COOH, –OH, –NH₂, –CHO, и др. Эти группы способны к гидратации и являются гидрофильными. неполярная часть молекул ПАВ представляет собой гидрофобную углеводородную цепь или радикал. Молекулы, в которых имеются гидрофильная и гидрофобная группировки называют *дифильными*.

Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз, называются *поверхностно–инактивными (ПИВ)*, для них

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right)_T > 0.$$

Величина $-(\partial \sigma / \partial C)_{T,p}$ называется *поверхностной активностью G* (мера способности вещества понижать поверхностное натяжение)

$$G = -\frac{\partial \sigma}{\partial C} \quad (11)$$

Для органических предельных спиртов и кислот в гомологических рядах соблюдается *правило Дюкло – Траубе*: увеличение цепи на одну CH₂-группу увеличивает в водном растворе поверхностную активность гомолога в 3 – 3,5 раза.

Зависимость поверхностного натяжения σ от концентрации водных растворов ПАВ хорошо описывается эмпирическим уравнением *Шишковского*

$$\sigma_0 - \sigma = b \cdot \lg(1 + aC), \quad (12)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение чистой воды,

b, a – эмпирические постоянные,

Для газов, растворов неэлектролитов и слабых электролитов адсорбция часто выражается эмпирическим уравнением *Фрейндлиха*:

$$A = k C^{1/n}, \quad (13)$$

где C – равновесная концентрация, k, n – эмпирические константы.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра основана на следующих положениях:

- адсорбция вещества происходит только на активных центрах, которыми могут служить отдельные атомы или группы атомов, выступающих над поверхностью адсорбента.
- каждый активный центр удерживает только одну молекулу.
- если все активные центры заняты и поверхность адсорбента покрыта мономолекулярным слоем, наступает адсорбционное равновесие; дальнейшее увеличение адсорбции невозможно.
- процесс адсорбции обратим. При равновесии скорость адсорбции и десорбции одинакова.
- адсорбированные на активных центрах молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра имеет вид:

$$A = A_{\infty} \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}, \quad (14)$$

где A и A_{∞} – соответственно величина адсорбции при данном и предельном заполнении монослоя;

K – константа адсорбционного равновесия $K = \frac{k_{адс.}}{k_{дес.}}$,

p – равновесное давление газа.

Для адсорбции из растворов справедливо уравнение

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}, \quad (15)$$

где Γ – адсорбция по Гиббсу при концентрации C ;

Γ_{∞} – максимальная адсорбция, соответствующая образованию монослоя,

Для экспериментального нахождения постоянных Γ_{∞} и K , уравнение Ленгмюра преобразовывают, приводя к линейным координатам (рис. 18):

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} + \frac{C}{\Gamma_{\infty}}, \quad (16)$$

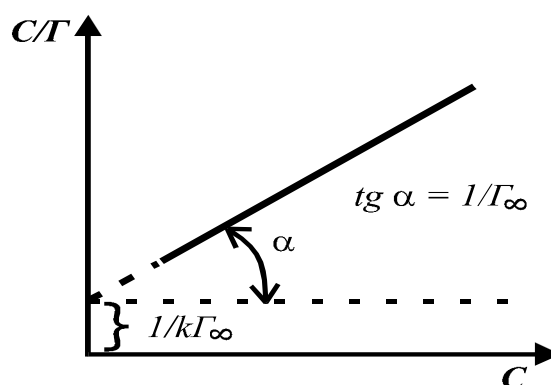


Рис.18.Графическое определение постоянных Γ_{∞} и K в уравнении Ленгмюра.

Полимолекулярная адсорбция газов на твердой поверхности.

Если процесс адсорбции не заканчивается образованием единственного слоя молекул адсорбата на поверхности адсорбента – говорят о *полимолекулярной адсорбции*. В теории полимолекулярной адсорбции *Брунауэра, Эммета и Теллера (теории БЭТ)* на основе уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра получено приближенное уравнение полимолекулярной адсорбции, широко применяемое для определения удельной поверхности адсорбентов и их теплоты адсорбции:

$$S_{уд.} = A_{\infty} \cdot N_a \cdot S_0 \quad (17)$$

где S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата.

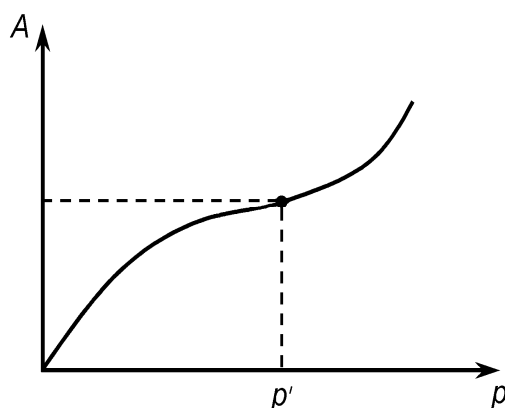


Рис. 19. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Оптические свойства коллоидных растворов.

Так как коллоидные частицы имеют размеры не более 10^{-7} м, что сопоставимо с длиной волны видимого света, то в коллоидных системах наблюдается *только светорассеяние*, а не отражение световых лучей (как в грубодисперсных системах). Светорассеяние может проявляться в виде *опалесценции* – матового свечения чаще всего голубоватых оттенков. Уравнение Рэлея для интенсивности рассеянного света I_p имеет вид

$$I_p = K \frac{\nu V^2}{\lambda^4}, \quad (18)$$

где K – некоторая константа, ν – число частиц в единице объема,

V – объем частицы дисперсной фазы, λ – длина волны падающего света.

На явлении светорассеяния основаны *ультрамикроскопия* (при наблюдении в микроскоп коллоидные частицы видны на темном фоне как световые точки, находящиеся в броуновском движении. Метод позволяет определить средний размер частиц и получить представление об их форме) и *нефелометрия* (определение интенсивность светорассеяния, что дает возможность определять размер частиц и (или) концентрацию дисперсной фазы, а также изучать явление коагуляции).

Электрокинетические явления подразделяют прямые и обратные. К прямым относят те явления, которые возникают под действием внешнего электрического поля (*электрофорез и электроосмос*). Обратными называют электрокинетические явления, в которых при механическом перемещении одной фазы относительно другой возникает электрический потенциал (*потенциал протекания и потенциал седиментации*). *Электрофорез* – перемещение частиц дисперсной фазы в постоянном электрическом поле. *Электроосмос* – перемещения дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы в постоянном электрическом поле.

Все электрокинетические явления основаны на наличии *двойного электрического слоя* на границе твердой и жидкой фаз.

Уравнение Гельмгольца – Смолуховского связывает величину электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) со скоростью электрофореза заряженных частиц

$$\zeta = \frac{k \pi \eta v}{\varepsilon E}, \quad (19)$$

где k — коэффициент, зависящий от формы частиц; η — вязкость среды; v — линейная скорость перемещения частиц (или границы золя); ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды; E — напряженность поля .

Величина ζ -потенциала позволяет судить об устойчивости коллоидного раствора.

Электроосмос и электрофорез получили широкое практическое применение:

- в качестве медицинской процедуры электрофорез применяют для транспорта лекарственных веществ через биологические мембраны;
- на основе перемещения пигментов в клетках работают электрофорезные дисплеи спортивных табло. Электрофорез заставляет двигаться заряженные частицы дисперсной фазы в направлении силовых линий электрического поля и др.

Изоэлектрическое состояние.

Значение ξ -потенциала зависит от распределения противоионов между вторым адсорбционным и диффузным слоями. При добавлении электролита повышается концентрация ионов в растворе и происходит их внедрение в диффузный слой. Далее ионы электролита того же знака, что и противоионы мицеллы, способны переходить во второй адсорбционный слой либо частично вытесняют туда противоионы мицеллы из диффузного слоя. Диффузный слой уменьшается сжимается и ξ -потенциал уменьшается. При достаточно большой концентрации прибавленного электролита величина заряда второго адсорбционного слоя приближается к величине заряда потенциалопределяющих ионов. ξ -потенциал стремится к нулю. При $\xi = 0$ общий заряд частицы равен нулю и частица находится в *изоэлектрическом состоянии*. Сжатие диффузионного слоя сопровождается потерей частицами сольватной оболочки. В связи с потерей электрического заряда и защитной сольватной оболочки происходит слипание коллоидных частиц.

Под *устойчивостью коллоидной системы* понимают ее способность сохранять без изменения малый размер частиц и равномерное распределение их в объеме. Различают

1). *Кинетическую устойчивость* – способность вещества дисперсной фазы находиться во взвешенном состоянии, равномерно распределяться по всему объему раствора и не оседать под действием силы тяжести.

2). *Агрегативную устойчивость* – способностью частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем самым сохранять определенную дисперсность в целом. Она обусловлена наличием у коллоидных частиц одноименных зарядов, а также образованием на поверхности частиц сольватных оболочек.

Повышение температуры, интенсифицируя броуновское движение, повышает кинетическую устойчивость системы. Однако при этом увеличивается возможность слипания частиц в результате их столкновения, что снижает агре-

гитивную устойчивость и приводит к укрупнению частиц. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению кинетической устойчивости коллоидной системы.

Коагуляция (слипание) коллоидных частиц происходит в результате столкновений при броуновском движении. Коагуляцию могут вызывать длительный диализ, механические воздействия, сильное охлаждение или нагревание, пропускание электрического тока, действие ультразвука, старение, *добавление электролитов и неэлектролитов*.

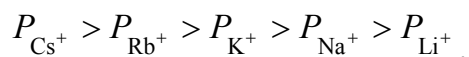
Все электролиты при определенной концентрации способны вызвать коагуляцию. При этом наблюдается потеря обоих факторов агрегативной устойчивости. Скрытая коагуляция соответствует начальной стадии, когда не каждое столкновение приводит к образованию крупных агрегатов; ее трудно обнаружить визуально, поскольку частицы еще не теряют кинетическую устойчивость. При явной коагуляции каждое столкновение частиц приводит к образованию агрегатов, что сопровождается изменением цвета системы, образованием мути и выпадением осадка.

Правила коагуляции коллоидных систем электролитами.

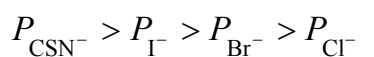
- 1). Для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита (*порог скрытой или медленной коагуляции*). Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью P*. Концентрация электролита, с которой скорость коагуляции перестает зависеть от концентрации, называется *порогом быстрой коагуляции*.
- 2). Коагулирующее действие оказывает ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы.
- 3). *Правило Шульце – Гарди*: величина порога коагуляции зависит от заряда иона–коагулятора; чем выше заряд этого иона, тем ниже величина порога коагуляции.

Значения порогов коагуляции для одно-, двух- и трехзарядных ионов примерно обратно пропорциональны 6–й степени их зарядности.

4). Коагулирующая способность катионов и анионов одинаковой зарядности возрастает по мере увеличения радиуса иона, Например для катионов щелочных металлов получен следующий ряд :



Для анионов:



Чем сильнее гидратирован ион, тем в большей степени гидратная оболочка экранирует его заряд. В результате его коагулирующая способность уменьшается.

5). Коагулирующая способность многих органических веществ намного выше неорганических, что связано с их высокой адсорбционной способностью.

Коагуляция смесью электролитов.

Возможны три случая:

- 1) коагулирующее действие суммируется, как, например, для смеси электролитов NaCl + KCl;
- 2) снижение коагулирующего действия одного иона в присутствии другого (антагонизм): например, у ионов различной зарядности Al^{3+} и K^+ при коагуляции отрицательно заряженных коллоидных частиц AgI;
- 3) *синергизм* – взаимное усиление коагулирующей способности ионов: например, при коагуляции отрицательно заряженного золя золота коагулирующее действие смеси электролитов LiCl + CsCl₃ усиливается и превышает сумму коагулирующих способностей отдельных электролитов.

**ПРИМЕРЫ ЗАЧЕТНЫХ ЗАДАНИЙ ПО КУРСУ
«ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»**

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**ЗАЧЕТНОЕ ЗАДАНИЕ
ПО КУРСУ «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЗАОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА**

ВАРИАНТ А

1. Открытые сосуды, содержащие: а) воду; б) бензол; в) ртуть, стоят в лаборатории размером 5м х 4м х 3м. Какое количество каждого вещества будет находиться в воздухе при температуре 25°C, если в комнате нет вентиляции? Давление насыщенного пара воды, бензола и ртути при 25°C равно соответственно 3166; 13066 и 0,227 Па.
2. *Поясните термин «адсорбция» и выберите верное утверждение:* Увеличение температуры а) усиливает адсорбцию на границе “тв-жидк”, т.к. поверхность твердого вещества становится более доступной из-за активизации броуновского движения частиц в жидкой фазе б) уменьшает адсорбцию на границе “тв-жидк”, т.к. ослабевает сила адсорбционного взаимодействия в) практически не изменяют величину адсорбции, т.к. последняя главным образом определяется природой взаимодействующих фаз. Ответ пояснить.
3. Смешали 12 мл 0.02 Н раствора KI и 100 мл 0.005 Н раствора AgNO₃. Запишите формулу мицеллы образовавшегося золя. Какие ионы являются потенциалопределяющими?

Утверждено на заседании кафедры физической химии (протокол №__ от_____.)
Зав. кафедрой физхимии, проф. В.В.Паньков
Ст. преп. кафедры физхимии Л.М.Володкович

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**ЗАЧЕТНОЕ ЗАДАНИЕ
ПО КУРСУ «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЗАОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА**

ВАРИАНТ Б

1. Какие свойства растворов называют коллигативными? Перечислите известные Вам коллигативные свойства и по Вашему выбору подробно опишите одно из них.
2. Радиоактивный распад относится к реакциям первого порядка. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{90}Sr , который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, составляет 28,1 лет. Предположим, что организм новорождённого ребёнка поглотил 1 мг этого изотопа. Сколько ^{90}Sr останется в организме через: а) 18 лет; б) 70 лет, если считать, что он не выводился из организма?
3. Рассчитайте разность осмотических давлений в крови и тканевой жидкости при температуре организма 310 К. Предположите, что это различие вызвано тем, что тканевая жидкость не содержит протеин, в то время как массовая концентрация протеина в крови равна 7 %. Молекулярная масса протеина 66000.

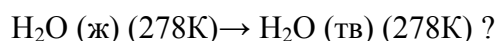
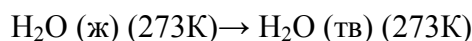
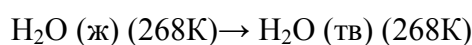
Утверждено на заседании кафедры физической химии (протокол №__ от_____.)
Зав. кафедрой физхимии, проф. В.В.Паньков
Ст. преп. кафедры физхимии Л.М.Володкович

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**ЗАЧЕТНОЕ ЗАДАНИЕ
ПО КУРСУ «ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ»
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЗАОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА**

ВАРИАНТ В

1. В каком случае изменение энергии Гиббса будет являться критерием направленности процесса? Какой знак будет иметь величина ΔG^0_T для процессов:



Обоснуйте свой ответ.

2. С целью определения кислотности желудочного сока измерена ЭДС цепи



При 25°C она составила 0,082 В.

Найдите рН желудочного сока. К какому типу по принятой классификации относится данная цепь?

3. Удельная поверхность активированного угля, применяемого в противогазе для защиты органов дыхания, равна $400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Сколько времени можно находиться в очаге заражения отравляющим веществом нервнопаралитического действия при его концентрации в воздухе $1 \cdot 10^{-16} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$? Масса угля в противогазе 0,4 кг. Площадь, занимаемая одной молекулой ОВ, равна $50 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Для дыхания необходимо в среднем 500 л воздуха в час. Считайте, что при адсорбции ОВ образуется мономолекулярный слой.

Утверждено на заседании кафедры физической химии (протокол №__ от_____.)

Зав. кафедрой физхимии, проф.

В.В.Паньков

Ст. преп. кафедры физхимии

Л.М.Володкович

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная:

1. *Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж.* Физическая химия (Принципы и применения в биологических науках). – М.: Техносфера, 2005.
2. *Мушкамбаров Н.Н.* Физическая и коллоидная химия. – М.: ГЭОТАР–МЕД, 2002.
3. *Мушкамбаров Н.Н.* Элементы математики и физической химии для биологов. – М.: ГЭОТАР–МЕД, 2001.
4. *Уильямс В., Уильямс Х.* Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976.
5. *Балезин С.А., Ерофеев Б.В., Подобоев Н.И.* Основы физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1975.
6. *Горшков В.И., Кузнецов И.А.* Физическая химия. – М.: МГУ, 1986.

Дополнительная:

1. *Киреев В.А.* Краткий курс физической химии. – М.: Химия_, 1978.
2. *Болдырев А.И.* Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1974.
3. *Шершавина А.А.* Физическая и коллоидная химия. – М.: Новое знание, 2005.
4. *Зимин А.Д.* Коллоидная химия. – М.: Агар, 2003.
5. *Гельфман М., Ковалевич О., Юстратов В.* Коллоидная химия. – СПб. – М.– Краснодар: Лань, 2005.