

МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА  
И ПРОДОВОЛЬСТВИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И КАДРОВ

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ  
СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ»

Кафедра химии

ХИМИЯ

В трех частях

Часть 3

ФИЗИЧЕСКАЯ И  
КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Рекомендовано учебно-методическим объединением  
по образованию в области сельского хозяйства  
в качестве курса лекций для студентов высших учебных  
заведений, обучающихся по специальностям

- 1-74 02 01 Агронмия;
- 1-74 02 02 Селекция и семеноводство;
- 1-74 02 03 Защита растений и карантин;
- 1-74 02 04 Плодоовощеводство;
- 1-74 02 05 Агрехимия и почвоведение

Горки  
БГСХА  
2015

УДК 544+544.77 (075.8)

ББК 24.5+24.6я73

X 46

Одобрено методической комиссией  
агроэкологического факультета 19.11.2015 г. (протокол № 3)  
и Научно-методическим советом БГСХА 25.11.2015 г. (протокол № 3)

Авторы:

доктор сельскохозяйственных наук, профессор *А. Р. Цыганов*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *О. В. Поддубная*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент *И. В. Ковалева*;  
кандидат химических наук, доцент *Т. В. Булак*;  
кандидат химических наук, доцент *К. В. Седнев*

Рецензенты:

доктор педагогических наук, профессор,  
профессор кафедры химии  
Витебского государственного университета имени П.М. Машерова  
*Е. Я. Аршанский*;  
кандидат сельскохозяйственных наук, доцент,  
заведующий лабораторией генетических ресурсов культурных растений  
РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по земледелию»  
*И. С. Матьс*

Химия: курс лекций. В 3 ч. Ч. Физическая и коллоидная химия / А.  
Р. Цыганов и др. – Горки : БГСХА, 2015. – 125 с.: ил.  
ISBN

Кратко и доступно рассмотрены теоретические вопросы физической и коллоидной химии дисциплины «Химия», что позволит студентам понять и усвоить материал. С учетом инновационных технологий обучения курс лекций включает косновные химические понятия и законы, наиболее важные термодинамические и кинетические закономерности химических процессов, излагает свойства коллоидных растворов и ионных процессов, представляющих наибольший интерес для специалистов биологического профиля в сельском хозяйстве.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности -74 02 01 Агротомия; 1-74 02 02 Селекция и семеноводство; 1-74 02 03 Защита растений и карантин; 1-74 02 04 Плодоовощеводство; 1-74 02 05 Агрохимия и почвоведение.

УДК 544+544.77 (075.8)

ББК 24.5+24.6я73

ISBN 978-985-

ISBN 978-985

© УО «Белорусская государственная  
сельскохозяйственная академия», 2015

## ВВЕДЕНИЕ

Изучая курс «Химия», будущие специалисты приобретают базовые знания, являющиеся основой для понимания и усвоения общепрофессиональных и специальных дисциплин. Основная задача изучения курса заключается в приобретении студентами навыков применения основных законов химии для решения прикладных задач, а также выполнения химических экспериментов и обработки их результатов.

Физическая химия изучает взаимосвязь химических и физических явлений, используя при этом теоретические и экспериментальные методы обеих наук, а также свои собственные методы. Она устанавливает закономерности между химическим составом, строением веществ и их свойствами, выявляет общие принципы и механизмы протекания химических реакций и физических явлений, которые их сопровождают. Конечной целью физической химии является предсказание и управление направлением, временным ходом и результатами химической реакции в зависимости от природы реагирующих веществ и условий протекания процессов как в природе, так и в технике. Физическая химия также закладывает теоретические основы физико-химических методов исследований и анализа, которые широко используются для решения различных вопросов и проблем агропромышленного производства и защиты окружающей среды.

Область коллоидной химии – изучение физико-химических свойств высокодисперсных и высокомолекулярных систем, широко распространенных в окружающем нас мире и составляющих основу всех биологических объектов. Фундаментальность коллоидной химией как науки состоит в обширности изучаемых ею объектов и явлений, в широком применении химической термодинамики и статистики, и в том, что она связана с основными проблемами естествознания. Живая клетка образуется и существует по законам коллоидной химии. Какие бы гипотезы происхождения жизни ни выдвигались, суть их одна: биоорганический мир сформировался на основе предбиологических частиц и структур, имеющих коллоидный характер. Многие жизненные процессы развиваются в биогетерогенных системах. Земля является сложной дисперсной системой, в земной коре протекают разнообразные поверхностные явления. Почвообразование рассматривается с позиций совместного действия механических, физических и химических сил.

Являясь химией реальных тел, коллоидная химия завершает изучение дисциплины в сельскохозяйственных вузах. Она объединяет все разделы, так как изучает как органические, так и неорганические объекты, использует различные физико-химические методы.

# 1. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

## 1.1. Межмолекулярные взаимодействия

Термином межмолекулярные взаимодействия пользуются для описания всех типов взаимодействий между частицами, приводящих к образованию из них ассоциатов с достаточно определенной структурой. Возможность существования большинства веществ и в твердом и в жидком состоянии однозначно свидетельствует о том, что между молекулами этих веществ действуют силы притяжения, которые принято называть межмолекулярными связями или взаимодействиями. Данное понятие используется и в тех случаях, когда речь идет о взаимодействиях с участием ионов, а также молекулярных и ионно-молекулярных ассоциатов. Поэтому эти взаимодействия в более общем виде можно называть "ассоциативными взаимодействиями". Иногда, особенно в молекулах биополимеров (белках, нуклеиновых кислотах и полисахаридах), наблюдается взаимодействие, т. е. ассоциация, между разными группами или атомами одной молекулы, которое, хотя и называется внутримолекулярным, но по своей природе аналогично межмолекулярным взаимодействиям.

Все межмолекулярные взаимодействия имеют в основе электрическую природу, согласно которой разноименные заряды притягиваются, а одноименные отталкиваются. За счет межмолекулярных связей из отдельных частиц образуются ассоциаты, которые частично или полностью разрушаются при переходе вещества из твердого агрегатного состояния в жидкое или газообразное. В зависимости от природы взаимодействующих частиц различают следующие типы межмолекулярных (межчастичных) взаимодействий: *ион-ионные, ион-дипольные, ориентационные (диполь-дипольные), индукционные (ион или диполь-индуцированный диполь), дисперсионные (мгновенный диполь-индуцированный мгновенный диполь), гидрофобные взаимодействия и водородные связи.*

Ион-ионное взаимодействие характерно при наличии в системе противоположно заряженных ионов и наблюдается не только для веществ с ионной кристаллической решеткой, но также в белках и нуклеиновых кислотах. В белках ионизированные группы  $-\text{NH}_3^+$  и  $-\text{COO}^-$  взаимодействуют между собой. Карбоксильные группы  $-\text{COO}^-$  белков и фосфатные группы  $(\text{RO})_2\text{POO}^-$  нуклеиновых кислот взаимодействуют с катионами металлов.

В организме (*in vivo*) молекулы белков и нуклеиновых кислот благодаря ион-ионным взаимодействиям образуют с биосубстратами ассоциаты различной устойчивости. Кроме того, эти взаимодействия участвуют в стабилизации определенных конформаций биомолекул. Ион-ионные взаимодействия молекул белков или нуклеиновых кислот с катионами металлов могут при-

водить к возникновению ковалентных связей с образованием комплексных соединений различной устойчивости. Поэтому энергия ион-ионных взаимодействий колеблется в широких пределах: 160-460 кДж/моль.

Энергия ион-ионных взаимодействий зависит от зарядов ионов и расстояния между их центрами, т. е. она увеличивается с ростом зарядов ионов и уменьшением их радиусов. Поэтому сила взаимодействия анионов нуклеиновых кислот с катионами  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  максимальна в случае катиона магния, играющего большую роль в активации нуклеиновых кислот в клетке.

Ион-дипольное взаимодействие. Этот вид взаимодействия наблюдается между ионом и полярной молекулой или полярной группой, обладающими постоянным дипольным моментом. Когда ион взаимодействует с диполем, то к нему притягивается полюс диполя, несущий заряд, противоположный по знаку заряду иона. Энергия ион-дипольных взаимодействий зависит от заряда иона, дипольного момента постоянного диполя и расстояния между центром иона и серединой диполя. Ион-дипольные силы играют особо важную роль в водных растворах электролитов: диссоциация молекул электролитов на ионы обеспечивается взаимодействием образующихся ионов с полярными молекулами воды, т. е. их гидратацией. При этом в случае таких катионов "металлов жизни", как  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , образуются достаточно устойчивые гидраты, например  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , которые рассматриваются как аквакомплексы. Следовательно, ион-дипольное взаимодействие, так же как и ион-ионное, может приводить к возникновению ковалентной связи между реагирующими частицами. Именно эти два вида взаимодействий часто лежат в основе образования ассоциатов: фермент-кофермент, фермент-субстрат и антиген-антитело, играющих важную роль в жизнедеятельности организмов.

Вещества, имеющие ионную кристаллическую решетку, состоящую из однозарядных ионов, за редким исключением, леко растворимы в воде, так как энергия гидратации этих ионов выше энергии кристаллической решетки. Напротив, многозарядные ионы в кристаллической решетке часто взаимодействуют друг с другом настолько сильно, что энергия решетки выше энергии гидратации. Поэтому такие соли, как  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ , практически нерастворимы в воде.

Ориентационное взаимодействие. Этот вид взаимодействия наблюдается между полярными молекулами, обладающими постоянным дипольным моментом. Полярные молекулы взаимно ориентируются таким образом, что отрицательный полюс одного диполя располагается вблизи положительного полюса другого диполя, что обеспечивает их взаимное притяжение. В результате ориентационного взаимодействия диполи устанавливаются в линию разноименными полюсами друг к другу или ориентируются антипараллельно.

Энергия ориентационного взаимодействия двух диполей зависит от их дипольных моментов расстояния между центрами диполей. Следовательно,

ориентационное взаимодействие существенно только между полярными молекулами, находящимися в непосредственной близости друг к другу, причем энергия этого взаимодействия очень сильно зависит от величины дипольного момента.

**Таблица** Молекулярные массы, дипольные моменты и температуры кипения органических соединений

Соединение	Формула	Молекулярная масса, а. е. м.	Дипольный момент, Д	Температура кипения, К (°С)
Пропан	$\text{CH}_3\text{OH}_2\text{CH}_3$	44	0,0	231(-42)
Диметиловый	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	46	1,3	249 (-24)
Ацетальдегид	$\text{CH}_3\text{CHO}$	44	2,7	293(+20)
Ацетонитрил	$\text{CH}_3\text{CN}$	41	3,9	355(+72)

Ориентационное взаимодействие значительно слабее, чем ион-дипольное.

Индукционное взаимодействие наблюдается между неполярной молекулой и ионом или молекулой с постоянным диполем. Под действием электрического поля последних электронное облако неполярной молекулы деформируется, т. е. в ней индуцируется диполь. Наиболее склонны к индукционному взаимодействию легкополяризуемые неполярные молекулы. Примером индукционного взаимодействия является растворимость неполярных, но легко поляризуемых молекул иода  $\text{I}_2$  в воде и значительное повышение растворимости иода в присутствии аниона  $\Gamma^-$  вследствие взаимодействия  $\Gamma^- + \text{I}_2 = \text{I}_3^-$  с образованием комплексного иона  $\text{I}_3^-$ , который хорошо растворяется в воде. В результате индукционного взаимодействия иод образует комплексы характерного синего цвета с крахмалом или поливиниловым спиртом, молекулы которых содержат много полярных групп —ОН. Энергия индукционного взаимодействия неполярной молекулы с ионом меняется по закону  $1/r^4$ , а с диполем — по закону  $1/r^6$ . Индукционное взаимодействие обычно слабее ориентационного.

Дисперсионные взаимодействия. Это взаимодействие мгновенный диполь - индуцированный мгновенный диполь. Оно является самым слабым из всех видов межмолекулярных взаимодействий, но в то же время наиболее универсальным. В чистом виде проявляется при взаимодействии неполярных молекул. Постоянное движение электронов в молекуле, а также колебание ядер вызывают появление в молекуле мгновенного диполя, под действием которого в соседней молекуле индуцируется также мгновенный диполь. Флюктуации электронных плотностей в молекуле или атоме происходят непрерывно, а их результирующим эффектом является слабое, но важное по своему значению взаимное притяжение этих частиц. Энергия дисперсионного взаимодействия меняется по закону  $1/r^6$ .

Дисперсионные взаимодействия обычно тем сильнее, чем больше размеры атомов и молекул по той причине, что внешние электроны в них удержи-

ваются менее прочно. Это способствует появлению более сильных мгновенных диполей. Так, за счет дисперсионных взаимодействий газообразные вещества, молекулы которых неполярны, переходят в жидкое и твердое состояние только при очень низких температурах:

## 1.2. Агрегатные состояния вещества

В зависимости от характера взаимодействия частиц, образующих вещество, различают четыре агрегатных состояния: твердое, жидкое, газообразное и плазменное. Эти состояния называются агрегатными состояниями вещества (рис.1).

В газах расстояние между молекулами много больше размеров молекул. Если газу не мешают стенки сосуда, его молекулы разлетаются.

В жидкостях и твердых телах молекулы расположены ближе друг к другу и поэтому не могут удаляться далеко друг от друга.

Агрегатные состояния вещества (от лат. Aggrego – присоединяю, связываю), состояния одного и того же вещества, переходы между которыми сопровождаются скачкообразным изменением его свободной энергии, энтропии, плотности и других физических свойств. Все вещества (за некоторым исключением) могут существовать в трёх агрегатных состояниях – твёрдом, жидком и газообразном. Так, вода при нормальном давлении  $p = 101\ 325\ \text{Па} = 760\ \text{мм ртутного столба}$  и при температуре  $t = 0^\circ\text{C}$  кристаллизуется в лёд, а при  $100^\circ\text{C}$  кипит и превращается в пар. Четвёртым агрегатным состоянием вещества часто считают плазму.

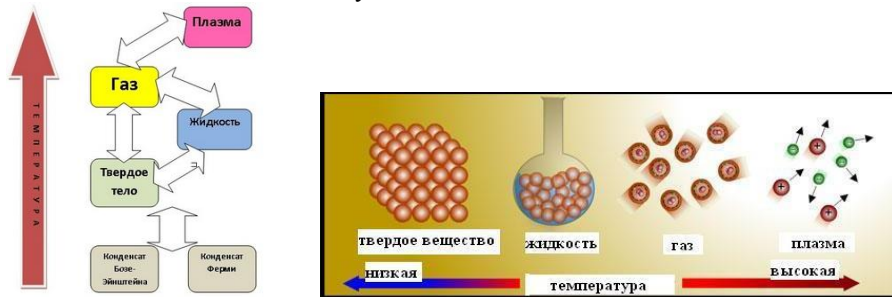


Рис. 1. –Агрегатные состояния вещества

Переход из одного агрегатного состояния в другое называется *фазовым переходом*.

Переход вещества из твердого состояния в жидкое называется *плавлением*, а температуру, при которой это происходит, – *температурой плавления*. Пе-

реход вещества из жидкого состояния в твердое называется *кристаллизацией*, а температуру перехода – *температурой кристаллизации*.

Количество теплоты, которое выделяется при кристаллизации тела либо поглощается телом при плавлении, отнесенное к единице массы тела, называется *удельной теплотой плавления* (кристаллизации)  $\lambda$ :  $Q = \lambda m$ .

При кристаллизации выделяется такое же количество теплоты, какое поглощается при плавлении.

Существует особая категория тел – *аморфные тела*, – у которых не имеется определенной температуры плавления (кристаллизации).

Переход вещества из жидкого состояния в газообразное называется *парообразованием*. Переход вещества из газообразного состояния в жидкое называется *конденсацией*. Количество теплоты, необходимое для парообразования (выделяющееся при конденсации):  $Q = Lm$ , где  $L$  – *удельная теплота парообразования* (конденсации).

Парообразование, происходящее с поверхности жидкости, называется *испарением*. Испарение может происходить при любой температуре. Переход жидкости в пар, происходящий по всему объему тела, называется *кипением*, а температуру, при которой жидкость кипит, – *температурой кипения*.

Наконец, *сублимация* – это переход вещества из твердого состояния непосредственно в газообразное, минуя жидкую стадию.

Если прочие параметры внешней среды (в частности, давление) остаются постоянными, то температура тела в процессе плавления (кристаллизации) и кипения не изменяется.

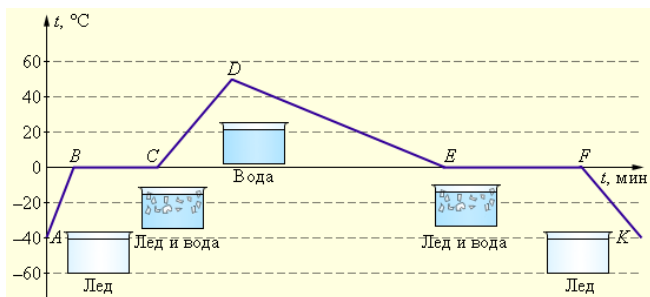


Рис. 2. – График плавления и отвердевания кристаллических тел. *AB* – нагревание льда. *BC* – плавление льда. *CD* – нагревание воды. *DE* – охлаждение воды. *EF* – отвердевание воды. *FK* – охлаждение льда.

Если количество молекул, покидающих жидкость, равно количеству молекул, возвращающихся в жидкость, то говорят, что наступило динамическое равновесие между жидкостью и ее паром. Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным*.

Агрегатное состояние вещества зависит от физических условий, в которых оно находится, главным образом от температуры и от давления. Определяющей величиной является отношение средней потенциальной энергии взаимодействия молекул к их средней кинетической энергии. Так, для твёрдого тела это отношение больше 1, для газов меньше 1, а для жидкостей приблизительно равно 1. Переход из одного агрегатного состояния вещества в другое сопровождается скачкообразным изменением величины данного отношения, связанным со скачкообразным изменением межмолекулярных расстояний и межмолекулярных взаимодействий.

В газах межмолекулярные расстояния велики, молекулы почти не взаимодействуют друг с другом и движутся практически свободно, заполняя весь объём. В жидкостях и твёрдых телах – конденсированных средах – молекулы (атомы) расположены значительно ближе друг к другу и взаимодействуют сильнее.

Индивидуальное вещество в газообразном состоянии характеризуется следующими величинами:  $P$  – давлением;  $T$  или  $t$  – температурой, измеряемой в градусах Кельвина или Цельсия;  $V$  – объемом;  $m$  – массой всего газа;  $M$  – молярной массой. Взаимосвязь между этими величинами устанавливают газовые законы. При этом используется простейшая модель газообразного состояния веществ – идеальный газ, которая основана на следующих допущениях: 1) между частицами газа отсутствуют силы взаимодействия; 2) сами частицы представляют собой материальные точки.

Вначале были установлены газовые законы, справедливые для постоянной массы данного газа (т.е.  $m = \text{const}$  и  $M = \text{const}$ ), и, кроме того, одна из оставшихся величин, ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ) также поддерживается постоянной.

1.  $T = \text{const}$  (изотермический процесс).

Взаимосвязь между изменением  $P$  и  $V$  выражается законом Бойля-Мариотта

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2, \text{ или } P \cdot V = \text{const}.$$

2.  $P = \text{const}$  (изобарический процесс).

Взаимосвязь между изменением  $V$  и  $t$  выражается законом Гей-Люссака

$$V_1 = V_0 \cdot (1 + \alpha t),$$

где  $\alpha$  – коэффициент удельного объемного расширения, равный для всех газов  $1/273 \text{ град}^{-1}$ . Если это значение подставить в уравнение (2) и температуру выразить в шкале Кельвина, то закон Гей-Люссака запишется так:

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2, \text{ или } V / T = \text{const}$$

3.  $V = \text{const}$  (изохорический процесс).

Взаимосвязь между  $P$  и  $t$  выражается законом Шарля

$$P_1 = P_0(1 + \alpha t),$$

где  $\alpha = 1/273 \text{ град}^{-1}$ . В более удобной форме закон Шарля можно записать так:

$$P_1/T_1 = P_2/T_2, \text{ или } P/T = \text{const. (4)}$$

На основе трех частных законов можно легко вывести объединенный газовый закон. Изобразим в координатах  $p - V$  две изотермы (рис. 3).

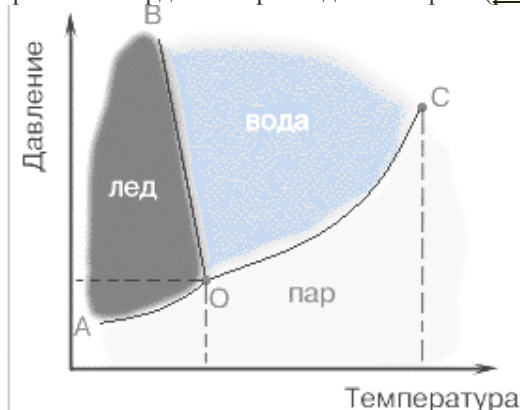


Рис.3. – Диаграмма состояния воды.

Линии OA, OB и ось  $p$  выделяют ту область на диаграмме состояния воды, где существует лед. Линии OA, OC и ось  $t$  выделяют область существования водяного пара - лед и жидкая вода могут испаряться и при комнатной температуре. В метеосводках часто сообщают о величине относительной влажности воздуха. Некоторые вещества на воздухе подвергаются гидролизу, потому что в воздухе всегда содержится водяной пар. Линии OB и OC ограничивают область существования воды в виде жидкости. Линия OB отвечает тем температурам и давлениям, при которых могут одновременно сосуществовать лед и вода. Линия OC характеризует зависимость температуры кипения жидкости от внешнего давления. Линия OA позволяет описать возгонку льда. Точка O – тройная точка ( $t = 0,00760$  C,  $p = 4,7$  мм.рт.ст.), в которой сколь угодно долго в равновесии могут находиться лед, вода и водяной пар. Точка C – критическая точка ( $t = 374^\circ$  C,  $p = 218$  атм). При температурах выше критической водяной пар ведет себя как газ, который никаким повышением давления нельзя перевести в конденсированное состояние. Почти для каждого вещества можно привести свою диаграмму состояния.

Состояние газа в точке 1 характеризуется параметрами  $P_1, V_1, T_1$ , в точке 2 -  $P_2, V_2, T_2$ . Перевести систему из точки 1 в точку 2 можно, например, по пути 1-3 ( $T = \text{const}$ ) и по пути 3 - 2 ( $P = \text{const}$ ). Состояние газа в точке 3 будет характеризоваться величинами  $P_3 = P_2, V_3, T_3 = T_1$ .

Чтобы установить взаимосвязь между  $P_1, V_1, T_1$  и  $P_2, V_2, T_2$ , рассмотрим взаимосвязь этих величин с параметрами газа в промежуточной точке 3. Процесс 1-3 – изотермический, поэтому

$$P_1 V_1 = P_3 V_3 \text{ или } P_1 V_1 = P_2 V_3 \text{ и } V_3 = P_1 V_1 / P_2.$$

Процесс 3-2 - изобарический, поэтому  $V_3 / T_3 = V_2 / T_2$  или  $V_3 / T_1 = V_2 / T_2$  и  $V_3 = V_2 T_1 / T_2$ .

Приравнивая и объединяя величины с одинаковыми индексами, получим  $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$ , или  $PV / T = \text{const}$

объединенный газовый закон, из которого легко можно получить частные законы.

Подчеркнем, что объединенный газовый закон, как и частные законы, справедлив только для постоянной массы данного газа.

После того, как было установлено экспериментально, что 1 моль любого газа при нормальных условиях ( $P = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $t = 0^\circ \text{C}$  или  $T = 273 \text{ K}$ ) занимает объем  $22,4 \text{ дм}^3$ , объединенный газовый закон для одного моля любого газа стали записывать так:  $P V = R T$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Действительно, объединенный газовый закон для любой постоянной массы газа (а значит, и для одного моля газа) имеет вид:  $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$ , или  $PV / T = \text{const}$ , но и для одного моля газа  $\text{const}$  имеет одно и то же значение для всех реальных газов при таких условиях, при которых они ведут себя как идеальный газ. Обозначив эту постоянную  $R$  – газовая постоянная равна работе расширения 1 моля идеального газа при нагревании на 1 К при постоянном давлении. Чтобы найти численное значение  $R$ , необходимо знать, какой объем занимает газ при каких-либо определенных значениях  $P$  и  $T$ . Проще всего считать условия нормальными, тогда

$$R = PV / T = P_0 V_0 / T_0 \text{ и в системе СИ } R = 8,3144 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Левая часть уравнения увеличивается в  $v$  раз, так как  $v$  молей займут в  $v$  раз больший объем, а правая часть не изменится ( $R$  - постоянная величина, а  $T$  не зависит от числа молей). Чтобы уравнение (1) было справедливо для  $v$  молей, надо умножить правую часть на  $v$ :

$PV = vRT$ , где  $v = m / M$ ; число молей равно общей массе газа, деленной на молярную массу. Подставляя это значение в уравнение (2), получим  $PV = m / M \cdot RT$

Уравнение идеального газа называется уравнением Клапейрона-Менделеева, оно выражает взаимосвязь между всеми величинами, характеризующими газ, а поэтому является наиболее общим в приближении модели идеального газа.

**Из уравнения Клапейрона-Менделеева можно вывести ряд простых, но важных следствий.**

1) Многие газовые реакции происходят при постоянных температуре и давлении. При этих условиях  $V = (R T / P) \cdot v = \text{const} \cdot v$ . Уравнение есть закон Авогадро, который утверждает, что в равных объемах газов при постоянных температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

2) Другое интересное следствие касается плотности газов. Из уравнения (3) следует, что

$$\rho = \tau / V = (P / R T) \cdot M = \text{const} \text{ при постоянных давлении и температуре.}$$

Это означает, что при этих условиях плотность газа определяется только его молярной массой. Такой результат позволяет ввести понятие относительной плотности одного газа по другому:  $D_1 = \rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2$ . Эта величина показывает, во сколько раз первый газ тяжелее второго при одинаковых условиях.

3) Если реакция происходит в замкнутом сосуде ( $V = \text{const}$ ) при постоянной температуре, то

$P = (RT / V) \cdot v = \text{const} \cdot v$ . Это соотношение означает, что в замкнутом сосуде при заданных условиях давление зависит только от общего числа молекул газов (рис.4).

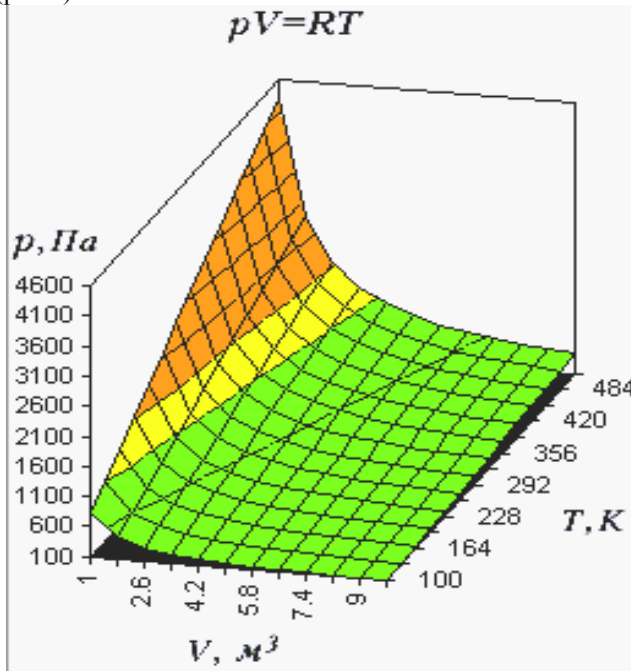


Рис.4. Уравнение идеального газа

В жидком состоянии молекулы очень близко расположены друг к другу и поэтому достаточно велики силы межмолекулярного взаимодействия. Вместе с тем тепловое движение молекул приводит к их хаотическому движению и этим жидкость напоминает газ. Если между молекулами жидкости могут образовываться водородные связи, то наряду с мономерными молекулами в

жидкости могут появиться димерные, тримерные и т.д. Величину межмолекулярного взаимодействия в жидком состоянии можно оценить по той энергии (теплоте испарения), которую нужно затратить, чтобы 1 моль жидкости перевести в пар. По температуре кипения и величине мольной теплоты испарения можно судить и о величине водородных связей, если для молекул данного вещества они возможны. Это приводит к сохранению жидкостями и твёрдыми телами своего объёма. Однако, характер движения молекул в твёрдых телах и жидкостях различен, чем и объясняется различие их структуры и свойств.

У твёрдых тел в кристаллообразном состоянии атомы совершают лишь колебания вблизи узлов кристаллической решётки; структура этих тел характеризуется высокой степенью упорядоченности – дальним и ближним порядком. Тепловое движение молекул (атомов) жидкости представляет собой сочетание малых колебаний около положений равновесия и частых перескоков из одного положения равновесия в другое. Последние и обуславливают существование в жидкостях лишь ближнего порядка в расположении частиц, а также свойственные им подвижность и текучесть.

Плавление – это переход вещества из твердого агрегатного состояния в жидкое. Этот процесс происходит при нагревании, когда телу сообщают некоторое количество теплоты  $+Q$ . Например, легкоплавкий металл свинец переходит из твердого состояния в жидкое, если его нагреть до температуры 327 С. Свинец запросто плавится на газовой плите, например в ложке из нержавеющей стали (известно, что температура пламени газовой горелки – 600-850°C, а температура плавления стали – 1300-1500°C).

Если, плавя свинец, измерять его температуру, то можно обнаружить, что сначала она плавно возрастает, но после некоторого момента остается постоянной, несмотря на дальнейшее нагревание. Этот момент соответствует плавлению. Температура держится постоянной до тех пор, пока весь свинец не расплавится, и только после этого начинает повышаться снова. При охлаждении жидкого свинца наблюдается обратная картина: температура падает до момента начала затвердевания и остается постоянной все время, пока свинец не перейдет в твердую фазу, а потом вновь понижается.

Аналогичным образом ведут себя все чистые вещества. Постоянство температуры при плавлении имеет большое практическое значение, поскольку позволяет градуировать термометры, изготавливать плавкие предохранители и индикаторы, которые расплавляются при строго заданной температуре.

Атомы в кристалле колеблются около своих положений равновесия. С повышением температуры амплитуда колебаний возрастает и достигает некоторой критической величины, после чего кристаллическая решетка разрушается. Для этого требуется дополнительная тепловая энергия, поэтому в процессе плавления температура не повышается, хотя тепло продолжает поступать.

Температура плавления вещества зависит от давления. Для веществ, у которых объем при плавлении возрастает (а таких подавляющее большинство), повышение давления повышает температуру плавления и наоборот. У воды объем при плавлении уменьшается (поэтому, замерзая, вода разрывает трубы), и при повышении давления лед плавится при более низкой температуре. Аналогичным образом ведут себя висмут, галлий и некоторые марки чугунов. При затвердевании атомы вновь выстраиваются в определенном порядке и выделяется теплота затвердевания. Как только тело полностью затвердевает, его температура начинает понижаться.

В отличие от других агрегатных состояний вещества плазма представляет собой газ заряженных частиц (ионов, электронов), которые электрически взаимодействуют друг с другом на больших расстояниях. Это определяет ряд своеобразных свойств плазмы. Плазма – это ионизированный газ с одинаковой плотностью как положительных так и отрицательных зарядов. Как известно, при сильном нагревании любое вещество переходит в третье агрегатное состояние – газ. Если продолжать разогревать полученное газообразное вещество, то на выходе получим вещество с резко увеличенным процессом термической ионизации, составляющие газ атомы распадаются образуя ионы. Данное состояние можно наблюдать невооруженным глазом. Наше Солнце – звезда, как и миллионы остальных звезд и галактик во вселенной есть ничто иное как высокотемпературная плазма. К сожалению на Земле, в естественных условиях плазма не существует. Но наблюдать мы ее все же можем, например вспышку молнии. В лабораторных условиях плазму впервые удалось получить в результате пропускания через газ высокого напряжения(рис.5). Сегодня многие из нас пользуются плазмой в быту – это обычные газоразрядные лампы дневного света. На улицах сплошь и рядом наблюдается неоновая реклама, которая есть ничто иное как низкотемпературная плазма в стеклянных трубках.



**Рис.5–Низкотемпературная плазма.**

Для того, что бы из газообразного состояния перейти к плазме, газ необходимо ионизировать. От числа атомов зависит напрямую и степень ионизации. Еще одним условием является температура.

До 1879 года физика описывала и руководствовалась всего тремя агрегатными состояниями веществ. Пока английский ученый, химик и физик, – Уильям Крукс не начал проводить опыты по исследованию проводимости электричества в газах. К его открытиям причисляют открытие элемента талия, получение гелия в лабораторных условиях и, конечно, первые опыты с получением холодной плазмы в газоразрядных трубках. Привычный нам термин “плазма” был применен впервые в 1923 году американским ученым Ленгмюром, а позднее и Тонксоном. До этого времени “плазмой” обозначали лишь бесцветную составляющую крови или молока.

Сегодня исследования показывают, вопреки распространенному мнению, в состоянии плазмы находится порядка 99% всего вещества во вселенной. Все звезды, все межзвездное пространство, галактики, туманности, солнечный ветер – типичные представители плазмы. На земле мы можем наблюдать такие природные явления как молния, северное сияние, “огни святого Эльма”, ионосфера Земли и, конечно, огонь. Человек так же научился применять плазму себе во благо. Благодаря четвертому агрегатному состоянию вещества мы можем пользоваться газоразрядными лампами, плазменными телевизорами, дуговой электросваркой, лазерами. Так же, явления плазмы мы можем наблюдать при ядерном взрыве или запуске космических ракет.

По классификации плазму делят на низкотемпературную и высокотемпературную, равновесную и неравновесную, идеальную и неидеальную. Низкотемпературная плазма характеризуется малой степенью ионизации (порядка 1%) и температурой до 100 тысяч градусов. Именно поэтому плазму такого рода часто используют в различных технологических процессах (нанесение алмазной пленки на поверхность, изменение смачиваемости вещества, озонирование воды и т.д.).

Высокотемпературная или “горячая” плазма обладает практически 100% ионизацией (именно такое состояние и подразумевают под четвертым агрегатным состоянием) и температурой до 100 миллионов градусов. В природе – это звезды. В земных условиях именно высокотемпературная плазма используется для опытов термоядерного синтеза. Контролируемая реакция достаточно сложна и энергозатратна, а вот неконтролируемая достаточно зарекомендовала себя как оружие колоссальной мощности – термоядерная бомба, испытанная СССР 12 августа 1953 года.

**Получение плазмы.** Чтобы перевести газ в состояние плазмы, нужно оторвать хотя бы часть электронов от атомов, превратив эти атомы в ионы. Такой отрыв от атомов называют ионизацией. В природе и технике иониза-

ция может производиться различными путями. Самые распространенные из них:

- Ионизация тепловой энергией
- Ионизация электрическим разрядом.
- Ионизация давлением.
- Ионизация лазерным излучением.

**Использование плазмы.** Наиболее широко плазма применяется в светотехнике – в газоразрядных лампах, освещающих улицы. Гуляя вечером по улицам города, мы любуемся световыми рекламами, не думая о том, что в них светится неоновая или аргоновая плазма. Пользуемся лампами дневного света. Всякий, кто имел «удовольствие» устроить в электрической сети короткое замыкание, встречался с плазмой. Искра, которая проскакивает между проводами, состоит из плазмы электрического разряда в воздухе. Дуга электрической сварки тоже плазма. Любое вещество, нагретое до достаточно высокой температуры, переходит в состояние плазмы. Легче всего это происходит с парами щелочных металлов, таких, как натрий, калий, цезий. Обычное пламя обладает некоторой теплопроводностью; оно, хотя и в слабой степени, ионизировано, то есть является плазмой. Причина этой проводимости – ничтожная примесь натрия, который можно распознать по желтому свечению. Для полной ионизации газа нужна температура в десятки тысяч градусов. Кроме того, плазма применяется в самых разных газоразрядных приборах: выпрямителях электрического тока, стабилизаторах напряжения, плазменных усилителях и генераторах сверхвысоких частот (СВЧ), счётчиках космических частиц. Все так называемые газовые лазеры (гелий-неоновый, криптоновый, на диоксиде углерода и т. п.) на самом деле плазменные: газовые смеси в них ионизованы электрическим разрядом. Свойствами, характерными для плазмы, обладают электроны проводимости в металле (ионы, жестко закрепленные в кристаллической решётке, нейтрализуют их заряды), совокупность свободных электронов и подвижных «дырок» (вакансий) в полупроводниках. Поэтому такие системы называют *плазмой твёрдых тел*. *Газовую плазму* принято разделять на *низкотемпературную* – до 100 тыс. градусов и *высокотемпературную* – до 100 млн градусов. Существуют генераторы низкотемпературной плазмы – плазмотроны, в которых используется электрическая дуга. С помощью плазмотрона можно нагреть почти любой газ до 7000-10000 градусов за сотые и тысячные доли секунды. С созданием плазмотрона возникла новая область науки – плазменная химия: многие химические реакции ускоряются или идут только в плазменной струе. Плазмотроны применяются и в горно-рудной промышленности, и для резки металлов. Созданы также плазменные двигатели, магнитогидродинамические электростанции. Разрабатываются различные схемы плазменного ускорения заряженных частиц. Центральной задачей физики плазмы является проблема

управляемого термоядерного синтеза. Термоядерными называют реакции синтеза более тяжёлых ядер из ядер лёгких элементов (в первую очередь изотопов водорода – дейтерия D и трития T), протекающие при очень высоких температурах. В естественных условиях термоядерные реакции происходят на Солнце: ядра водорода соединяются друг с другом, образуя ядра гелия, при этом выделяется значительное количество энергии. Искусственная реакция термоядерного синтеза была осуществлена в водородной бомбе.

### 1.3. Гетерогенные системы

Переходы из более упорядоченного по структуре агрегатного состояния в менее упорядоченное могут происходить не только при определённых температуре и давлении, но и непрерывно. Возможность непрерывных переходов указывает на некоторую условность выделения агрегатных состояний вещества. Это подтверждается существованием аморфных твёрдых тел, сохраняющих структуру жидкости, несколько видов кристаллического состояния у некоторых веществ, существование жидких кристаллов, существованием у полимеров особого высокоэластичного состояния, промежуточного между стеклообразным и жидким, и другое.

В связи с этим в современной физике вместо понятия агрегатного состояния пользуются более широким понятием – фазы.

Если в системе есть реальные поверхности раздела, отделяющие друг от друга части системы, различающиеся по свойствам, то система называется гетерогенной (насыщенный раствор с осадком), если таких поверхностей нет, система называется гомогенной (истинный раствор). Гетерогенные системы содержат не менее двух фаз.

Фаза – совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по всем физическим и химическим свойствам (не зависящим от количества вещества) и отграниченных от других частей системы поверхностью раздела. Внутри одной фазы свойства могут изменяться непрерывно, но на поверхности раздела между фазами свойства меняются скачком. Пример двухфазной системы – поверхность реки в ледоход.

Компонентами называют вещества, минимально необходимые для составления данной системы (минимум один). Число компонентов в системе равно числу веществ в ней присутствующих, минус число связывающих эти вещества независимых уравнений. Компонентом называют вещество, которое может быть выделено из данной системы и количество которого можно менять (хотя бы в некоторых пределах) независимо от других.

Дисперсные системы – гетерогенные системы из двух или большего числа фаз сильно развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз образует непрерывную *дисперсионную среду*, в которой

распределена *дисперсная фаза* в виде мелких кристаллов, твердых аморфных частиц, капель или пузырьков.

*Грубодисперсные* системы имеют размеры частиц выше 1 мкм, (удельная поверхность не более 1 м<sup>2</sup>/г), тонко(высоко)дисперсные или *коллоидные* системы содержат частицы от 1 нм до 1 мкм (удельная поверхность – сотни м<sup>2</sup>/г). По агрегатному состоянию делят на:

газодисперсионные – аэрозоли (дымы, пыли, туманы), порошки, волокнистые

материалы;

жидкодисперсионные с твердой дисперсной фазой – грубодисперсные суспензии и

пасты, высокодисперсные золи и гели;

жидкодисперсионные с жидкой дисперсной фазой – грубодисперсные эмульсии,

высокодисперсные эмульсии и латексы;

жидкодисперсионные с газовой дисперсной фазой – грубодисперсные газовые

эмульсии и пены;

твердодисперсионные – например, рубиновые стекла, минералы типа опала,

микропористые материалы.

Золи (нем. ед.ч. Sol) (лиозоли, коллоидные растворы) – высокодисперсные коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой. Частицы дисперсной фазы золя вместе с окружающей их сольватной оболочкой из молекул (ионов) дисперсионной среды называют мицеллами. Размер частиц лиозоля в пределах  $10^{-7} - 10^{-5}$  см. Мицеллы лиофильных зольей состоят из дифильных (например, состоящих из гидрофильной и гидрофобной части) молекул, которые находятся в термодинамическом равновесии с неассоциированными молекулами. Пример – мыло в воде.

Л и о ф о б н ы е золи неравновесны и требуют стабилизации. Пример мицеллы лиофобного золя бромида серебра:  $\{m[AgBr]nBr^-(n-x)K^+\}^xK^+$ .

**Золь** – коллоидно-дисперсная система с изолированными друг от друга, а **гель** – с соприкасающимися (агрессивными) коллоидными частицами; **суспензия** – грубодисперсная система с относительно малой, а **паста** – большой концентрацией дисперсной фазы.

## 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ОСНОВЫ БИОЭНЕРГЕТИКИ

### 2.1. Основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает законы, которые описывают энергетические превращения, сопровождающие физические, химические и биологические процессы. Одним из основных понятий в термодинамике является система.

Системой называют тело или группу взаимодействующих тел, фактически или мысленно выделяемых из окружающей среды.

Классификация систем и их характеристики. В зависимости от однородности различают гомогенные и гетерогенные системы.

Гомогенная система - это однородная система, в которой нет частей, различающихся по свойствам и разделенных поверхностями раздела. Гомогенными системами являются, например, воздух, вода, истинные растворы.

Гетерогенная система - это разнородная система, состоящая из двух или более частей, отличающихся по свойствам, между которыми есть поверхность раздела, где свойства системы резко меняются. Гетерогенными системами являются, например, молоко, цельная кровь, смеси воды и льда, воды и масла. Для гетерогенных систем часто используют понятие "фаза". В этих случаях фаза рассматривается как часть гетерогенной системы, которая имеет одинаковые свойства и ограничена границей раздела. Например, в молоке имеются три фазы: водная фаза, представляющая собой водный раствор солей, углеводов, белков и других веществ, в которой распределены две другие фазы: мелкие капельки жидких жиров и маленькие частички твердых жиров. Существующие на Земле живые системы - гетерогенные. Они всегда отделены от окружающей среды оболочкой, и, кроме того, внутри каждой живой клетки имеется множество различных мембран - границ между ее частями.

В зависимости от характера взаимодействия с окружающей средой различают системы изолированные, закрытые и открытые.

Изолированная система характеризуется отсутствием обмена энергией и веществом с окружающей средой.

Закрытая система обменивается с окружающей средой энергией, а обмен веществом исключен.

Открытая система обменивается с окружающей средой энергией и веществом, а следовательно, и информацией. Живой организм представляет собой открытую систему, жизнедеятельность которой невозможна без постоянного обмена веществом, энергией и информацией с окружающей средой. Абсолютно изолированных систем в природе нет.

В термодинамике принято различать три состояния системы: равновесное, стационарное и переходное.

Термодинамическое равновесное состояние системы характеризуется постоянством всех свойств во времени в любой точке системы и отсутствием потоков вещества и энергии в системе. Термодинамическое равновесное состояние - это прежде всего устойчивое состояние системы. Для выведения системы из этого состояния необходим обмен энергией или веществом между системой и окружающей средой. Важно различать состояния термодинамического равновесия и химического равновесия; последнее всегда имеет динамический характер, так как достигается в результате выравнивания скоростей обратимых процессов.

Стационарное состояние системы характеризуется постоянством свойств во времени, которое поддерживается за счет непрерывного обмена веществом, энергией и информацией между системой и окружающей средой.

Для живого организма характерно стационарное состояние, а не равновесное, означающее для него смерть, так как прекращаются потоки вещества, энергии и информации между организмом и окружающей средой, обеспечивающие его жизнедеятельность.

Когда система переходит из одного равновесного или стационарного состояния в другое, то она находится в переходном состоянии. Переходное состояние характеризуется изменением свойств системы во времени.

Состояние системы характеризуется определенной совокупностью физических и химических величин, которые называются параметрами системы. Параметрами являются: масса ( $m$ ), количество вещества (число молей  $n$ ), объем ( $V$ ), температура ( $t$ ), давление ( $p$ ), концентрация ( $c$ ). Значение параметра можно измерять непосредственно. Параметры системы разделяют на экстенсивные и интенсивные.

Экстенсивные параметры – параметры, значения которых пропорциональны числу частиц в системе (масса, объем, количество вещества).

Интенсивные параметры – параметры, значения которых не зависят от числа частиц в системе (температура, давление, концентрация).

Различие экстенсивных и интенсивных параметров четко проявляется при взаимодействии систем, когда значения экстенсивных параметров суммируются, а интенсивных – усредняются.

Наряду с параметрами для характеристики состояния системы используют функции состояния. Их значения рассчитывают по соответствующим формулам исходя из значений параметров, описывающих данное состояние системы. Такой величиной является, например, энергия. *Функции состояния системы – всегда экстенсивные величины.*

Значения параметров и функций состояния системы определяются только состоянием системы. Поэтому при переходе системы из одного состояния в другое изменение этих величин, т. е.  $\Delta$ , не зависит от пути перехода, а опре-

деляется лишь начальным и конечным состоянием системы, т. е. их значениями в этих двух состояниях.

Переход системы из одного состояния в другое является процессом.

**Процесс** – это переход системы из одного состояния в другое, сопровождающийся необратимым или обратимым изменением хотя бы одного параметра, характеризующего данную систему.

В термодинамике изменение ( $\Delta$ ) параметра или функции состояния системы в результате процесса вычисляют как разность их значений, характеризующих конечное и начальное состояние системы.

Отличие от состояния системы, которое характеризуется значением параметра или функции состояния, характеристикой процесса является их изменение или постоянство, т. е. значение  $D$ .

Процессы разделяют в зависимости от изменения параметров системы на изотермические, изобарические, изохорические:

изотермический процесс  $T = \text{const}, \Delta T = 0$

изобарический процесс  $p = \text{const}, \Delta p = 0$

изохорический процесс  $V = \text{const}, \Delta V = 0$

Для описания движения материи в живых организмах, по мнению автора, необходимо знать три величины: энергию, энтропию и информацию.

Энергия ( $E$ ) - количественная мера интенсивности различных форм перемещения и взаимодействия частиц в системе, включая перемещение системы в целом и ее взаимодействие с окружающей средой. Энергия имеет размерность кДж/моль.

В зависимости от формы движения различают тепловую, электрическую, химическую, ядерную и другие виды энергии. Термодинамика рассматривает превращение тепловой энергии в другие виды - механическую, химическую, электрическую и т. д. Движение материи включает перемещение частиц, которое характеризуется кинетической энергией ( $E_{\text{кин}}$ ), и взаимодействии частиц, которое характеризуется потенциальной энергией ( $E_{\text{пот}}$ ).

## 2.2. Внутренняя энергия системы, энтальпия.

### Первый закон термодинамики.

Для описания энергетического состояния системы используется ее функция состояния – внутренняя энергия ( $U$ , кДж/моль).

Внутренняя энергия представляет собой полную энергию системы, которая равна сумме потенциальной и кинетической энергии всех частиц этой системы, в том числе на молекулярном, атомном и субатомном уровнях:  $U = E_{\text{кин}} + E_{\text{пот}}$ . Внутренняя энергия включает потенциальную энергию, обусловленную положением системы в пространстве, и кинетическую энергию движения всей системы в целом. Внутренняя энергия - функция состояния,

абсолютное значение которой определить невозможно, так как любая термодинамическая система материальна, а материя - с точки зрения ее строения - неисчерпаема. Экспериментально можно определить изменение внутренней энергии при взаимодействии системы с окружающей средой. При этом взаимодействии обмен энергией может осуществляться в виде работы и теплоты.

**Работа** – энергетическая мера направленных форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой.

Работа ( $A$ ) в термодинамике считается положительной, когда она совершается системой против внешних сил окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы уменьшается.

**Теплота** – энергетическая мера хаотических форм движения частиц в процессе взаимодействия системы с окружающей средой. В термодинамике теплота ( $Q$ ) считается положительной, если она сообщается системе из окружающей среды, при этом внутренняя энергия системы увеличивается.

**Работа и теплота не являются свойствами системы, а характеризуют процесс обмена энергией системы с окружающей средой, поэтому их величины зависят от пути процесса, по которому система перешла из одного состояния в другое.** Термины "работа" и "теплота" означают как сам процесс передачи энергии, так и величину передаваемой при этом энергии.

***Первое начало (или первый закон) термодинамики и есть закон сохранения энергии.*** Этот закон выполняется во всех явлениях природы и подтверждается всем опытом человечества. Ни одно из его следствий не находится в противоречии с опытом. Закон сохранения энергии подтверждает положение диалектического материализма о вечности и неуничтожаемости движения, поскольку энергия, есть мера движения при его превращениях из одной формы в другую.

Термодинамика рассматривает преимущественно две формы, в виде которых совершается превращение энергии - теплоту и работу. Поэтому первое начало термодинамики и устанавливает соотношение между тепловой энергией ( $Q$ ) и работой ( $A$ ) при изменении общей энергии системы ( $\Delta U$ ). Изменение общей энергии системы выражается уравнением  $\Delta U = U_2 + U_1$ .

Из постоянства запаса внутренней энергии изолированной системы непосредственно вытекает: в любом процессе изменение внутренней энергии какой-нибудь системы равно разности между количеством сообщенной системе теплоты и количеством работы, совершенной системой:  $\Delta U = Q - A$ . Отсюда получаем: Первое начало термодинамики имеет несколько формулировок, однако все они выражают одну и ту же суть: неуничтожаемость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных видов ее друг в друга:

*В изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.*

Уравнение  $Q = \Delta U + A$  является математическим выражением первого начала термодинамики, которое в данном случае имеет следующую формулировку: *подведенное к системе тепло  $Q$  идет на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение внешней работы  $A$ .*

Если изменение, претерпеваемое системой, бесконечно мало, то уравнение первого начала термодинамики можно записать в следующем виде:  $\delta Q = dU + \delta A$ , где  $\delta Q$  - бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), поглощаемое системой,  $dU$  - бесконечно малое приращение внутренней энергии системы,  $\delta A$  - бесконечно малая работа (элементарная работа), совершаемая системой в том же процессе.

При переходе системы из одного состояния в другое внутренняя энергия в одних случаях увеличивается, в других - уменьшается. В соответствии с этим изменение внутренней энергии  $\Delta U$  имеет положительный знак или отрицательный. При пользовании уравнением первого начала термодинамики необходимо, чтобы все величины, входящие в это уравнение, были выражены в одних и тех же единицах энергии; чаще всего их выражают в джоулях. Система может переходить из одного состояния в другое различными путями. Но в соответствии с законом сохранения энергии изменение внутренней энергии  $\Delta U$  системы не зависит от пути перехода: оно одинаково во всех случаях, если одинаковы начальное и конечное состояние системы. Количество же теплоты и количество работы  $A$  зависят от этого пути. Однако, как бы ни менялись значения  $Q$  и  $A$  при разных путях перехода системы из одного состояния в другое, их алгебраическая сумма всегда одинакова, если только одинаковы начальное и конечное состояния системы. Первое начало термодинамики имеет огромное философское значение. Утверждая неуничтожаемость энергии, оно тем самым обосновывает и неуничтожаемость материи, поскольку энергия без материи существовать не может. Во всех процессах превращения материи неразрывно связаны с превращением энергии.

### 2.3. Закон Гесса и его следствие.

Во всех химических явлениях выполняется закон сохранения энергии. Соответственно и все законы термохимии являются следствием первого начала термодинамики,

В 1836 г. Г. И. Гесс установил закон термохимии: ***тепловой эффект химических реакций зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ и не зависит от пути, по которому реакция протекает.*** Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ  $A_1, A_2, A_3...$  в продукты реакции  $B_1, B_2, B_3...$ , который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий (рис.6):

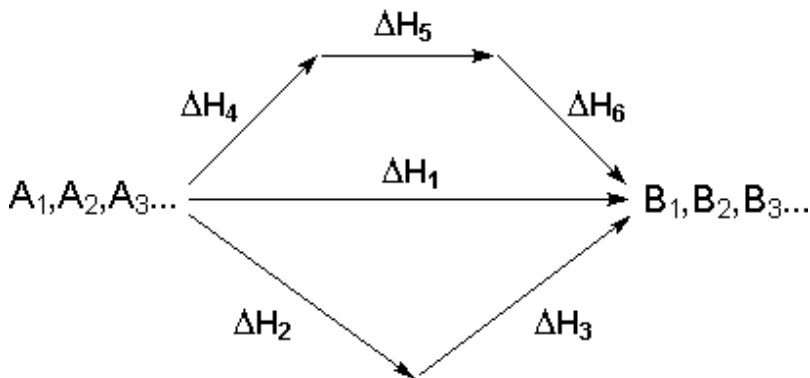
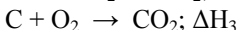
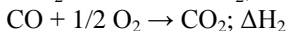
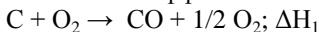


Рис. 6. – Обобщенный химический процесс превращения осуществлен различными путями

Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$

Этот закон также является частным случаем первого начала термодинамики применительно к химическим реакциям, протекающим в изохорных или изобарных условиях. Так,  $\text{CO}_2$  можно получить непосредственно, сжигая углерод в кислороде, или же сначала сжигать его до  $\text{CO}$ , а затем уже до углекислого газа. Суммарные тепловые эффекты в обоих случаях равны.



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

Он дает возможность вычислять тепловые эффекты, не проводя химических реакций. Этот закон выполняется также в физиологии и в биохимии. Так, количество теплоты, получаемой от окисления пищевых продуктов в организме в результате целой серии сложных реакций, и количество теплоты, выделяемое при сжигании этих веществ в калориметрической бомбе, оказались тождественными. В качестве продукта неполного окисления белков из организма выделяется мочевины. Именно этим объясняется, что при полном сжигании белка в калориметрической бомбе теплоты выделяется больше, чем при окислении его в живом организме.

В термодинамических расчетах часто пользуются следствиями, которые непосредственно вытекают из закона Гесса.

Следствие первое. Если совершаются две реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковому конечному, то разница между тепловыми эффектами представляет тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое. Это следствие используется в термодинамических расчетах. Пользуясь следствием из закона Гесса, можно рассчитать

тепловые эффекты перехода из одного аллотропного состояния в другое. Так, при переходе от алмаза к графиту выделяется  $\Delta H = -1,9$  кДж/моль; при переходе от графита к алмазу поглощается  $\Delta H = 1,9$  кДж/моль.

Следствие второе. В 1870 г. Лавуазье и Лаплас установили закон *количество тепла, необходимое для разложения сложного вещества на более простые, равно количеству тепла, выделяющемуся при его образовании из простых веществ.*

Закон Лавуазье-Лапласа является частным случаем закона сохранения энергии и имеет большое практическое применение. Он выполняется при образовании химических соединений из более сложных веществ. Например, теплота образования  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  из  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  равна 13 кДж. Для разложения же одного моля  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  на исходные оксиды  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  необходимо затратить также 13 кДж.

Закон Гесса дает возможность определять тепловые эффекты таких реакций, которые или не реализуемы, или не могут быть проведены чисто и до конца. На основании этого закона с термохимическими уравнениями можно производить те же действия, что и с обычными алгебраическими уравнениями.

## 2.4. Энтропия – как мера неупорядоченности системы.

### Второй закон термодинамики

Наряду с энергией для характеристики движения частиц в термодинамике используется еще одна функция состояния – энтропия. **Энтропия (S)** – термодинамическая функция, характеризующая меру неупорядоченности системы, т. е. неоднородности расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии системы в условиях термодинамически обратимого процесса равно отношению передаваемой теплоты к абсолютной температуре, при которой осуществляется данный процесс:

$$S = \frac{Q}{T}$$

Энтропия имеет размерность Дж/(моль • К). Энтропия является экстенсивным свойством системы, поэтому изменение энтропии системы в результате какого-либо процесса равно разности энтропии конечного и начального состояний системы, независимо от пути процесса:  $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}}$

Описание движения материи невозможно без таких термодинамических характеристик, как энергия и энтропия. Если энергия количественно характеризует интенсивность движения и взаимодействия частиц в системе, то энтропия – мера неупорядоченности системы, т. е. расположения и движения ее частиц. Изменение энтропии ( $\Delta S$ ) в процессе превращения энергии из одного вида в другой характеризует величину рассеяния энергии при этом

процессе. Чем больше  $\Delta S$  в процессе превращения энергии из одного вида в другой, тем меньше коэффициент полезного действия (КПД) этого процесса. Именно этим объясняется низкий КПД при превращении тепловой энергии в электрическую (теоретический КПД  $\approx 40\%$ ). Во то же время в гальваническом элементе, где химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую, КПД может достигать  $98\%$ . В первом случае хаотические формы движения частиц необходимо превратить в направленное движение, т. е. имеем сильное изменение энтропии. Во втором случае направленное движение электронов и ионов, сопровождающее химическую реакцию, превращается в направленное движение заряженных частиц, т. е. упорядоченность движения частиц сохраняется, и поэтому изменение их энтропии и рассеяние энергии незначительно.

Для полной характеристики движения частиц в системе наряду с энергией и энтропией автор считает необходимой еще одну функцию состояния - информацию.

Информация (I) – мера организованности системы, т. е. упорядоченности расположения и движения ее частиц. Информация выражается в битах, причем 1 бит информации эквивалентен  $10^{-23}$  Дж/К, т. е. является очень малой термодинамической величиной. Энтропия и информация являются статистическими характеристиками движения, описывающими его с противоположных сторон. Это видно из взаимосвязи этих величин с соответствующими вероятностями данного состояния:

$$S = k \ln W \quad I = -k \ln w = k \ln \frac{1}{w}$$

где  $W$  – термодинамическая вероятность, равная числу возможных состояний системы при заданных значениях энергии, объема и числа частиц ( $W$  – очень большая величина);  $w$  – математическая вероятность данного информационного состояния системы ( $w$  – очень малая величина);  $k$  – постоянная Больцмана Дж/(моль·К)

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314}{6.02 \cdot 10^{23}} = 1.36 \cdot 10^{-23}$$

Видимая эквивалентность информации и энтропии подобна эквивалентности массы и энергии по закону Эйнштейна:  $E = mc^2$ . Для самоорганизующихся систем наряду с законами сохранения массы, электрического заряда, энергии имеет место еще один закон сохранения:

$$I + S = \text{const}$$

При этом, конечно, обе величины измеряются в одинаковых единицах, а значение их суммы зависит от типа системы. Это соотношение означает, что энтропия есть мера недостатка информации. При возрастании  $I$  убывает  $S$  и наоборот. Физический смысл этого закона: за полученную информацию си-

стема платит уменьшением своей энтропии, поэтому получение системой любой информации всегда связано с возрастанием энтропии в окружающей среде. Живые организмы - это высокоупорядоченные системы, содержащие колоссальное количество информации и, соответственно, обедненные энтропией. Понятие "информация системы" тесно связано с ее структурой, поэтому целесообразно для характеристики соответствующих систем (нуклеиновые кислоты, белки, водные системы) использовать термин "структурно-информационные свойства".

Одним из важных аспектов термодинамики является формулировка условий самопроизвольности протекания любых процессов. Самопроизвольным, или спонтанным, является процесс, который совершается в системе без затраты работы извне и который уменьшает работоспособность системы после своего завершения.

Следовательно, самопроизвольно система может переходить только из менее устойчивого состояния в более устойчивое. На основе первого закона термодинамики можно сформулировать один из важных принципов самопроизвольности протекания процессов в системе, заключающийся в стремлении системы к минимуму энергии за счет выделения энергии в окружающую среду. Этот энергетический принцип особенно важен для простых систем, которые можно рассматривать как единую частицу. Например, капля дождя всегда самопроизвольно падает вниз, уменьшая при этом свою потенциальную энергию.

Эту каплю воды в то же время необходимо рассматривать как совокупность очень большого числа молекул, когда происходит процесс ее испарения, протекающий самопроизвольно, несмотря на то, что он эндотермический (требует поступления энергии из окружающей среды). Следовательно, для описания условий протекания самопроизвольных процессов одного энергетического принципа недостаточно, особенно в системах, состоящих из большого числа частиц. Главное изменение, которое происходит при испарении капли, заключается в переходе системы из жидкого состояния (с частично упорядоченным состоянием частиц) в парообразное, в котором частицы не упорядочены. Таким образом, для описания движения в системах, содержащих большое число частиц, необходимо учитывать неупорядоченность расположения и движения этих частиц, т. е. энтропию системы.

Значение энтропии системы как меры ее неупорядоченности зависит от агрегатного состояния и природы вещества, температуры, давления и сложности системы.

Энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем энтропия его в жидком состоянии, а последняя больше энтропии этого вещества в твердом состоянии:

$$S_r > S_{ж} > S_{тв}$$

Энтропия простых веществ зависит от их аллотропной формы:

$$S(C_{\text{графит}}) > S(C_{\text{алмаз}}) \quad S(O_2) > S(O_3)$$

Энтропия системы при повышении температуры возрастает, так как увеличивается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } T_1 > T_2, \text{ то } S_1 > S_2$$

Энтропия системы при повышении давления уменьшается, так как снижается неупорядоченность движения частиц:

$$\text{если } p_1 > p_2, \text{ то } S_1 < S_2$$

Энтропия системы с увеличением ее сложности повышается, так как возрастает число видов частиц и вариантов их расположения.

Для энергетической характеристики вещества при стандартных условиях, наряду со стандартной энтальпией, используют стандартную энтропию вещества  $S^\circ$ . В отличие от стандартной энтальпии, стандартная энтропия простых веществ не равна нулю. Энтропия всех веществ всегда больше нуля. В случае идеально упорядоченного кристалла при температуре 0 К его энтропия  $S = 0$ . Это дает естественную нулевую точку отсчета для значений энтропии (отсутствующую для ранее рассмотренных функций состояния  $U$  и  $H$ ) и позволяет измерить или теоретически рассчитать абсолютные значения энтропии. Поэтому перед символом энтропии вещества не ставят знак дельта ( $\Delta$ ). Значения энтропии для стандартных состояний веществ приведены в справочниках термодинамических величин.

Изменение стандартной энтропии в химической реакции ( $\Delta S^\circ_p$ ) определяется разностью алгебраических сумм стандартных энтропии продуктов реакции  $Y_j$  и исходных веществ  $X_i$  с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S^\circ_p = \sum \nu_j S^\circ_j(Y_j) - \sum \nu_i S^\circ_i(X_i)$$

Второй закон (второе начало) термодинамики определяет направленность и пределы протекания самопроизвольных процессов, в том числе и биохимических. Сначала рассмотрим изолированную систему, где исключен обмен энергией и веществом. Допустим, что в изолированной системе находятся два любых газа, например гелий и аргон, которые не взаимодействуют между собой и не перемешаны. Естественно, эти два газа будут самопроизвольно и необратимо смешиваться, а все свойства системы останутся без изменения, за исключением ее энтропии. В исходном состоянии системы, когда газы еще не смешались, ее энтропия  $S_{\text{нач}}$  меньше, чем энтропия  $S_{\text{кон}}$  состояния после смешивания газов, характеризующегося неупорядоченностью расположения и движения молекул газов. Следовательно, в результате самопроизвольного необратимого процесса в изолированной системе ее энтропия возросла:  $\Delta S = S_{\text{кон}} - S_{\text{нач}} > 0$ .

На основе этого сформулирован второй закон термодинамики для изолированных систем.

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие необратимые процессы, при которых энтропия системы возрастает, т. е.  $\Delta S > 0$ .

Для неизолированных систем нужно учитывать не только изменение энтропии, но и изменение энергии. Поэтому необходимо рассматривать две тенденции, определяющие направление самопроизвольно протекающих процессов:

- 1) стремление системы к достижению минимума энергии;
- 2) стремление системы к максимуму энтропии, т. е. к неупорядоченности.

Все процессы, при которых энергия в системе уменьшается, а энтропия возрастает, протекают самопроизвольно. Самопроизвольность других процессов зависит от того, какая из этих двух тенденций - энергетическая или энтропийная - окажется более эффективной, какая из этих противоборствующих тенденций получит перевес над другой. В этом проявляется противоречивость материального мира.

## **2.5. Свободная энергия Гиббса.**

### **Экзэргонические и эндэргонические процессы**

Для однозначной формулировки условие протекания самопроизвольных процессов в любых системах необходимо ввести еще одну термодинамическую функцию, которая характеризовала бы одновременно и энергетику, и неупорядоченность данных систем. Впервые такую термодинамическую функцию ввел Д. У. Гиббс, и в память об этом выдающемся американском ученом ее назвали энергией Гиббса.

Биохимические реакции обычно происходят при изобарно-изотермических условиях. В этих условиях энергетическое состояние системы характеризуется энтальпией, а мерой неупорядоченности системы будет произведение ее энтропии и температуры. Функцией, учитывающей обе эти характеристики и противоположность в тенденции их изменения при самопроизвольных процессах, является энергия Гиббса  $G$ :

$$G = H - TS$$

Энергия Гиббса является обобщенной термодинамической функцией состояния системы, учитывающей энергетику и неупорядоченность системы при изобарно-изотермических условиях. Энергию Гиббса называют также изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией.

Подобно другим термодинамическим параметрам и функциям, характеризующим состояние системы, изменение энергии Гиббса в результате лю-

бого процесса определяется только конечным и начальным состоянием системы, независимо от пути процесса:  $\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$

Для полной энергетической характеристики вещества при стандартных условиях используют стандартную энергию Гиббса образования вещества  $\Delta G^\circ$ , значение которой дано в справочной литературе. Для простых веществ в термодинамически устойчивой форме стандартная энергия Гиббса их образования условно принята равной нулю. Изменение энергии Гиббса в результате химической реакции при стандартных условиях вычисляют по уравнению:

$$\Delta G_p^\circ = \sum \nu_j \Delta G_j^\circ(Y_j) - \sum \nu_i \Delta G_i^\circ(X_i)$$

где  $\Delta G_p^\circ(Y_j)$ ,  $\Delta G_i^\circ(X_i)$  – стандартные энергии Гиббса продуктов реакции  $Y_j$  и исходных веществ  $X_i$ ;  $\nu_j$  и  $\nu_i$  – соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Изменение энергии Гиббса для биохимических процессов в условиях, отличных от стандартных, можно рассчитать на основе экспериментальных значений  $\Delta H$  и  $\Delta S$  для этих процессов по уравнению:

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

где  $\Delta H$  – характеризует полное изменение энергии системы при  $p$ ,  $T = \text{const}$  и отражает стремление системы к минимуму энергии;  $T\Delta S$  – характеризует ту часть энергии, которую нельзя превратить в работу, и отражает стремление системы к максимуму неупорядоченности;  $\Delta G$  – характеризует ту часть энергии, которую можно превратить в работу, и является термодинамическим критерием возможности самопроизвольного протекания любых процессов при  $p$ ,  $T = \text{const}$ .

Второй закон термодинамики для любых систем формулируется следующим образом:

В системе при постоянной температуре и давлении самопроизвольно могут совершаться только такие процессы, в результате которых энергия Гиббса уменьшается, т. е.  $\Delta G_{\text{кон}} < \Delta G_{\text{нач}}$ , или  $\Delta G < 0$ .

Таким образом, в соответствии со вторым законом термодинамики самопроизвольно ( $\Delta G_p < 0$ ) протекают все экзотермические реакции ( $\Delta H_p < 0$ ) при любой температуре, если они сопровождаются увеличением энтропии ( $\Delta S_p > 0$ ). Эндотермические реакции ( $\Delta H_p > 0$ ), сопровождающиеся уменьшением энтропии ( $\Delta S_p < 0$ ), не могут протекать самопроизвольно при любой температуре, так как в этих случаях  $\Delta G_p > 0$ .

Биохимические реакции, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса, называют **экзэргоническими реакциями**, они могут совершаться самопроизвольно. Если в течение экзэргонической реакции энергия Гиббса только понижается, то такая реакция протекает в данных условиях самопроизвольно и необратимо. **Эндэргонические реакции** требуют подвода энергии, так как  $\Delta G_p > 0$ .

## 2.6. Биохимические аспекты основных принципов термодинамики. Сопряженные реакции

Главная особенность протекания обратимых биохимических реакций заключается в стремлении достичь динамического равновесия, так как это состояние возникает и поддерживается вследствие протекания реакций в двух противоположных направлениях с одинаковыми скоростями  $v = v$ . Такое состояние называется химическим равновесием. Рассмотрим, как изменяется энергия Гиббса системы, в которой устанавливается химическое равновесие. В этом случае изменение энергии Гиббса в системе характеризуется наличием минимума, который соответствует состоянию химического равновесия. К этому равновесному состоянию возможен подход как со стороны исходных веществ ( $\Delta G < 0$ ), так и со стороны продуктов реакции ( $\Delta G < 0$ ).

Таким образом, в случае протекания обратимых реакций система самопроизвольно приходит к состоянию химического равновесия, из которого она без внешнего воздействия не может выйти, поскольку это требует увеличения энергии Гиббса.

***Химическое и биохимическое равновесное состояние системы характеризуется:***

- 1) равенством скоростей прямой и обратной реакций ( $v = v$ );
- 2) энергетической выгодностью ( $G = \min$ );
- 3) отсутствием изменений величин параметров и функций состояния системы: концентрации реагентов ( $\Delta c_i = 0$ ), энтальпии ( $\Delta H = 0$ ), энтропии ( $\Delta S = 0$ ) и энергии Гиббса ( $\Delta G = 0$ ).

Поскольку в состоянии химического равновесия система достигает минимально возможного значения энергии Гиббса, то реакция, которая приводит в данных условиях к состоянию равновесия, всегда протекает самопроизвольно. Благодаря этой особенности обратимых процессов большинство биохимических реакций, протекающих в организме, обратимы.

Другая особенность биохимических процессов, протекающих в организме, заключается в их многостадийности, так как вероятность обратимого протекания отдельной стадии значительно выше, чем всего процесса в целом. Это объясняется тем, что разница между величинами  $G_{\text{нач}}$  и  $G_{\text{кон}}$  для каждой отдельной стадии обычно невелика ( $|\Delta G_p| \leq 10$  кДж/моль). Обратимость отдельных стадий биохимических процессов позволяет живому организму легко регулировать синтез тех или иных соединений в зависимости от потребности и тем самым поддерживать стационарное состояние.

Стационарное состояние для живого организма характеризуется постоянством его термодинамических величин и неизменностью во времени скоростей поступления и удаления веществ и энергии. Несмотря на постоянство термодинамических величин, они не имеют равновесных значений в этом

состоянии. Биологическое развитие организма возможно только в системе, находящейся в стационарном состоянии, но далеком от равновесия. Именно стационарное неравновесное состояние живой материи позволяет ей оптимизировать свои характеристики и эволюционировать во времени. Термодинамическая особенность стационарного состояния открытых систем впервые сформулирована И. Р. Пригожиным (1946).

***В открытой системе в стационарном состоянии прирост энтропии в единицу времени  $\Delta S/\Delta\tau$  принимает минимальное положительное значение для данных условий, т. е.  $\Delta S/\Delta\tau \rightarrow \min$ .***

Поскольку энтропия является мерой деградации, или рассеяния энергии, принцип Пригожина приводит к важнейшему заключению: при стационарном состоянии рассеяние энергии Гиббса открытой системой оказывается минимальным.

## 2.7. Понятие о гомеостазе

ермодинамические особенности открытых систем, характерные для живого организма, объясняют его устойчивость, позволяющую ему в течение многих лет сохранять определенный уровень работоспособности, а также относительное постоянство внутренней среды, называемое в биологии *гомеостазом*.

***Гомеостаз*** – относительное динамическое постоянство состава и свойств внутренней среды организма, обуславливающее устойчивость его физиологических функций.

В формировании и поддержании состояния гомеостаза большую роль играет обратимость большинства биохимических процессов. Эти процессы всегда протекают самопроизвольно в направлении достижения равновесия, но, как правило, в организме они его не достигают, а только приводят к достижению необходимого соотношения между конечными и исходными продуктами реакции, протекающей самопроизвольно при данных условиях. Это происходит или за счет использования продуктов реакции, протекающей самопроизвольно, в других процессах, или за счет изменения условий в данной системе. Так, система, приближающаяся к химическому равновесию, переносится организмом в другие условия, при которых к состоянию химического равновесия приводит обратная реакция.

Таким образом, организм использует в своей жизнедеятельности обратимые биохимические процессы и их стремление к состоянию химического равновесия, но не допускает наступления устойчивого во времени химического равновесия, так как это состояние приведет к гибели организма. В то же время состояние гомеостаза поддерживается за счет баланса, т. е. необходимого соотношения между компонентами с противоположными (антагани-

стическими) свойствами. Так, в основе гомеостаза организма находятся **следующие химические и физико-химические балансы**: кислотно-основной, окислительно-восстановительный, металло-лигандный, гидрофильно-липофильный, водно-электролитный. В современной литературе понятия "баланс" и "гомеостаз" часто используются как синонимы.

Основные положения, следующие из законов термодинамики:

- развитие системы происходит под влиянием двух тенденций - стремления к минимуму энергии и к максимуму энтропии;
- экзэргонические реакции в организме протекают самопроизвольно, так как  $\Delta G_p < 0$ ;
- эндэргонические реакции требуют подвода энергии, так как  $\Delta G_p > 0$ ;
- состояние равновесия в обратимых процессах с позиции термодинамики характеризуется  $\Delta G = 0$  и является энергетически самым выгодным, так как  $G = \min$ ;
- биологические системы в стационарном состоянии характеризуются  $\Delta S/\Delta t \rightarrow \min$ , а в соответствии с законом сохранения  $S + I = \text{const}$  для живых систем должна быть справедлива закономерность  $\Delta I/\Delta t \rightarrow \max$  (в пределах соблюдения приведенного закона сохранения). При этом биологические системы организма далеки от состояния равновесия, что позволяет им оптимизировать свои характеристики и эволюционировать во времени.

### **3. РАСТВОРЫ: СОСТАВ И ИХ КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА**

#### **3.1. Основные понятия. Растворимость.**

В основном реакции в природе происходят в растворах, которые имеют различный состав и структуру. Растворы являются особым видом смесей химических веществ. Основные признаки растворов – это однородность и устойчивость во времени.

Истинные растворы – гомогенные, термодинамические, устойчивые системы, которые состоят из растворённого вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия. Раствор всегда состоит из 2-х и более компонентов.

Растворитель – это компонент, фазовое состояние которого не изменяется при растворении. Основной растворитель – это вода.

По отношению к воде различают гидрофильные и гидрофобные вещества.

По агрегатному состоянию растворы классифицируются на:

- газообразные;
- жидкие;
- твёрдые.

По качественному составу растворы подразделяются на:

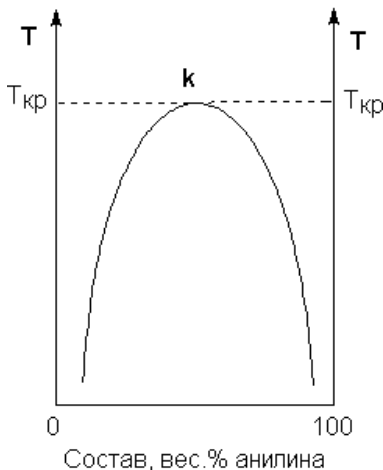
- концентрированные, разбавленные;
- насыщенные – равновесные, термодинамические, малоустойчивые системы, характеризующиеся максимальным (предельным) растворением вещества без образования осадка;
- перенасыщенные (растворённое вещество выпадает в осадок);
- ненасыщенные (вещество ещё может раствориться).

**Растворимость** – это способность веществ растворяться друг в друге, количественно характеризуется коэффициентом растворимости ( $k$  или  $p$ ) – это масса растворённого вещества, приходящаяся на 100 или 1000г растворителя, в насыщенном растворе при определённой температуре.

Растворение начинается с того, что молекулы растворителя «прокладывают себе путь» между молекулами растворяемого вещества. Это может происходить только в том случае, если силы притяжения между молекулами растворителя, с одной стороны, растворителя и растворяемого вещества – с другой, примерно одинаковы. Отсюда следует правило растворимости: *подобное растворяется в подобном* (имеется в виду «подобное» по полярности). Вода и бензин не смешиваются, поскольку полярные молекулы воды сильно притягиваются друг к другу, и молекулы углеводорода не могут проникнуть между ними. В то же время бензин легко смешивается с тетрахлоридом углерода, причем и тот, и другой служат хорошими растворителями для многих нерастворимых в воде неполярных веществ, таких, как жиры или парафины. Вода, в свою очередь, растворяет большинство ионных веществ, например, поваренную соль или питьевую соду (гидрокарбонат натрия  $\text{NaHCO}_3$ ), а также полярные неионные соединения, такие, как спирт, сахар (молекула которого содержит множество ОН-групп), крахмал и витамин С. Ни одно из этих веществ не растворяется ни в бензине, ни в других углеводородах.

Взаимная растворимость жидкостей. В зависимости от природы жидкости могут смешиваться в любых соотношениях (в этом случае говорят о неограниченной взаимной растворимости), быть практически нерастворимыми друг в друге либо обладать ограниченной растворимостью. Рассмотрим последний случай на примере системы анилин – вода. Если смешать примерно равные количества воды и анилина, система будет состоять из двух слоев жидкости; верхний слой – раствор анилина в воде, нижний – раствор воды в анилине. Для каждой температуры оба раствора имеют строго определенный равновесный состав, не зависящий от количества каждого из компонентов. Зависимость концентрации растворов от температуры принято изображать графически с помощью диаграммы взаимной растворимости. Эта диаграмма для системы анилин-вода приведена на рис. 1. Область под кривой – это область расслаивания жидкостей. Повышение температуры приводит к увеличению концентрации каждого из растворов (увеличению взаимной растворимости),

и при некоторой температуре, называемой критической температурой расслоения ( $T_{кр}$  на рис. 7) взаимная растворимость воды и анилина становится неограниченной. Система анилин – вода относится к т.н. системам с верхней критической температурой расслоения; существуют также и системы, для которых повышение температуры приводит к уменьшению взаимной растворимости компонентов.



**Рис.7– Диаграмма растворимости системы анилин – вода**

Растворимость твердых веществ в жидкостях определяется природой веществ и, как правило, существенно зависит от температуры; сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных. Качественным обобщением экспериментальных данных по растворимости является принцип "подобное в подобном": полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот. При растворении ионных соединений в воде или других полярных растворителях ионы «вытягиваются» из кристаллической решетки силами притяжения молекул растворителя, при этом они сольватируются, т.е. более или менее прочно связываются с молекулами растворителя (в уравнении это не отражено), так что, например, ионы натрия находятся в виде  $Na^+(H_2O)_x$ . Хорошо растворимый в воде газ хлороводород тоже диссоциирует на ионы водорода и хлорид-ионы. Молекулы воды притягивают ионы водорода, и образуются ионы гидроксония  $H_3O^+$ . Менее полярные соединения (спирты или сахара и т.п.) в воде почти не диссоциируют. Иногда вещество начинает растворяться в результате химической реакции, которая изменяет его свойства. Так, мрамор (или известняк  $CaCO_3$ ) в чистой воде практически нерастворим, но растворяется в воде подкисленной.

Зависимость растворимости  $S$  от температуры обычно изображают графически в виде кривых растворимости (рис.8). Поскольку теплота растворения твердых веществ в жидкостях может быть как положительной, так и отрицательной, растворимость при увеличении температуры может увеличиваться либо уменьшаться.

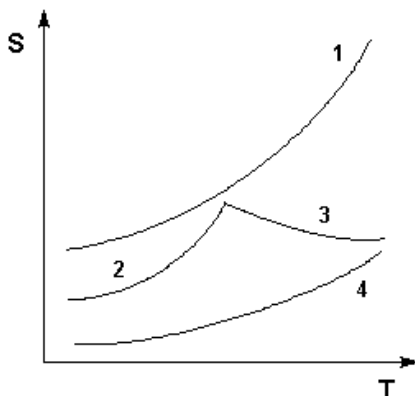


Рис. 8. Кривые растворимости некоторых солей в воде.  
1 –  $\text{KNO}_3$ , 2 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 4 –  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Растворимость жидкостей и твердых веществ обычно увеличивается при повышении температуры, поскольку при этом возрастает энергия движения (кинетическая энергия) молекул и уменьшается их взаимное притяжение. Изменение давления мало влияет на растворимость, так как объем при растворении меняется незначительно. Гораздо больше давление влияет на растворимость газов. Газ лучше растворяется при увеличении давления, под действием которого часть его молекул переходит в раствор. При повышении температуры растворимость газов снижается – кинетическая энергия молекул возрастает, они быстрее движутся и легче «вырываются» из растворителя.

Молекулы некоторых твердых веществ настолько прочно связаны друг с другом, что эти вещества не растворяются ни в одном растворителе, за исключением тех, с которыми взаимодействуют химически. В качестве примеров можно привести алмаз, графит, стекло и песок.

### 3.2. Количественный состав растворов. Типы концентраций

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом раствора. Содержание компонентов в растворе может непрерывно

изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

**Концентрация** – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора. Ее можно выразить в таких единицах, как, например, г/л (число граммов вещества в литре раствора).

**Массовая доля вещества ( $\omega$ )** – отношение массы данного вещества  $m(x)$  в растворе к массе всего раствора  $m$ :

$$\omega(x) = m(x) / m(p-ра).$$

Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях от единицы или в процентах.

**Объемная доля вещества ( $\varphi$ )** выражается в долях единицы или % и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси.

$$\varphi(x) = V(x) / V(p-ра).$$

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты 10°), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

**Молярная доля растворённого вещества ( $\chi$ )** численно равна отношению химического количества растворённого вещества к суммарному числу моль всех компонентов раствора или смеси.

$$\chi(x) = n(x) / \sum n_i.$$

**Молярная концентрация  $C(x)$**  показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(x) = n(x) / V(p-ра).$$

Так, децимолярный (сокращенно 0,1 М) раствор хлорида натрия содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1 л раствора.

**Моляльность раствора ( $b$ )** – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Так, 0,1-моляльный раствор хлорида натрия в воде содержит 0,1 моль (или 5,8443 г) NaCl в 1000 г H<sub>2</sub>O. Эта единица используется реже, чем молярность.

$$b(x) = n(x) / m(p-ля).$$

**Молярная концентрация эквивалента  $C(1/z(x))$**  (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в моль/л:

$$C(1/z(x)) = n(1/z(x)) / V(p-ра).$$

Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода  $H^+$ .

### 3.3. Коллигативные свойства.

Разбавленные растворы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами растворенного вещества. Поэтому свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от числа частиц в единице объема раствора, т. е. от их концентрации.

**Коллигативными свойствами** называются свойства растворов, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе.

Коллигативными свойствами разбавленных растворов являются:

- скорость диффузии;
- осмотическое давление;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- температура кристаллизации (замерзания) раствора;
- температура кипения раствора.

Очевидно, что если на концентрированный водный раствор какого-нибудь вещества осторожно налить воду так, чтобы не произошло перемешивания, то через некоторое время обязательно произойдет выравнивание концентрации вещества по всему объему системы вследствие диффузии.

**Диффузией** в растворе называется самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента концентрации растворенного вещества и приводит к выравниванию концентрации этого вещества по всему объему раствора.

Причиной диффузии, с позиции термодинамики, является стремление системы к максимуму энтропии. Несмотря на хаотический характер теплового движения частиц в системе, диффузия частиц как результат этого движения всегда направлена от большей концентрации к меньшей. Направленный характер диффузия имеет до тех пор, пока есть различия в концентрации частиц в отдельных частях системы. После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях.

Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется скоростью диффузии. Скорость диффузии прямо пропорциональна температуре и разности концентраций по обе стороны поверхности, через которую осуществляется

диффузия. В то же время скорость диффузии обратно пропорциональна вязкости среды и размеру частиц.

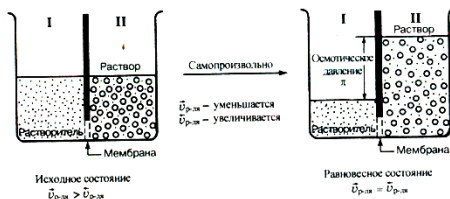
Рассмотрим случай, когда на пути диффузии частиц растворенного вещества и растворителя находится мембрана с избирательной проницаемостью, через которую свободно проходят молекулы растворителя, а молекулы растворенного вещества практически не проходят. Лучшей избирательной проницаемостью обладают мембраны, изготовленные из природных тканей животного и растительного происхождения (стенки кишок и мочевого пузыря, различные растительные ткани).

**Осмозом** называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью.

В начальный момент при осмосе скорости диффузии молекул растворителя через мембрану от растворителя к раствору ( $v_{р-ля}$ ) и от раствора к растворителю ( $v_{р-ля}$ ) будут различными ( $v_{р-ля} > v_{р-ля}$ ) вследствие:

- неодинаковой концентрации растворителя в разделенных частях системы,  $c^I_{р-ля} > c^{II}_{р-ля}$ ;
- большей площади поверхности мембраны, свободной от частиц растворенного вещества со стороны чистого растворителя в, чем со стороны раствора s, где часть поверхности мембраны занята частицами растворенного вещества, т. е.  $s^I > s^{II}$ ;
- большей подвижности молекул растворителя в чистом растворителе, чем в растворе, где есть межмолекулярное взаимодействие между веществом и растворителем, уменьшающее подвижность молекул растворителя.

Из-за этих различий через некоторое время, вследствие уменьшения разности концентрации растворителя в разделенных частях системы и появления избыточного гидростатического давления со стороны раствора, скорости диффузии растворителя будут изменяться по-разному:  $v_{р-ля}$  - уменьшаться, а  $v_{р-ля}$  - увеличиваться (рис.9). Это обстоятельство обязательно приведет к наступлению в системе состояния динамического физико-химического равновесия, характеризующегося равенством скоростей диффузии молекул растворителя через мембрану  $v_{р-ля} = v_{р-ля}$ . Появляющееся избыточное гидростатическое давление в системе является следствием осмоса, поэтому это давление называется осмотическим.



**Рис. 9. Осмос в системе растворитель-раствор, разделенные мембраной с избирательной проницаемостью**

**Осмотическим давлением ( $\pi$ )** называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В. Пфедфер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов (рис.10), установили, что оно подчиняется объединенному газовому **закону Менделеева - Клапейрона:  $\pi = cRT$** , где  $c$  - молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.

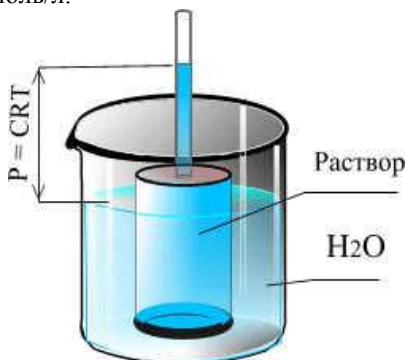


Рис. 10– Прибор для определения осмотического давления

Из этого уравнения видно, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа частиц в растворе и от температуры. Однако это уравнение справедливо только для растворов, в которых отсутствует взаимодействие частиц, т. е. для идеальных растворов. В реальных растворах имеют место межмолекулярные взаимодействия между молекулами вещества и растворителя, которые могут приводить или к диссоциации молекул растворенного вещества на ионы, или к ассоциации молекул растворенного вещества с образованием из них ассоциатов. Диссоциация молекул вещества в водном растворе характерна для электролитов. В результате диссоциации число частиц в растворе увеличивается. Ассоциация наблюдается, если молекулы вещества лучше взаимодействуют между собой, чем с молекулами растворителя. В результате ассоциации число частиц в растворе уменьшается.

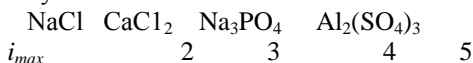
Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать **изотонический коэффициент  $i$** .

Для молекул растворенного вещества физический смысл изотонического коэффициента:

$$i = \frac{\text{число частиц растворенного вещества}}{\text{число частиц исходного вещества}}$$

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации,  $i = 1$ .

Для водных растворов электролитов вследствие диссоциации  $i > 1$ , причем максимальное его значение ( $i_{\max}$ ) для данного электролита равно числу ионов в его молекуле:



Для растворов, в которых вещество находится в виде ассоциатов,  $i < 1$ , что характерно для коллоидных растворов. Для растворов белков и высокомолекулярных веществ величина  $i$  зависит от концентрации и природы этих веществ

С учетом межмолекулярных взаимодействий осмотическое давление для реальных растворов равно:

$$\pi = i cRT, \text{ причем } i = 1 \text{ для электролитов} \\
 i < 1 \text{ для веществ, склонных к ассоциации}$$

Это уравнение правильно отражает наблюдаемое в эксперименте осмотическое давление растворов с одинаковой массовой долей вещества, но с различной природой и состоянием растворенного вещества в растворе.

При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц вещества больше, а концентрация растворителя меньше. Другими словами, в результате осмоса происходит всасывание растворителя в ту часть системы, где концентрация частиц вещества больше. Если осмотическое давление у растворов одинаковое, то они называются изотоническими и между ними происходит подлинно равновесный обмен растворителем. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением гипертоническим раствором называется тот, у которого осмотическое давление больше, а гипотоническим - раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор всасывает растворитель из гипотонического раствора, стремясь выровнять концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами.

**Осмотическая ячейка** – это система, отделенная от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью. Все клетки живых существ являются осмотическими ячейками, которые способны всасывать растворитель из окружающей среды или, наоборот, его отдавать, в зависимости от концентраций растворов, разделенных мембраной.

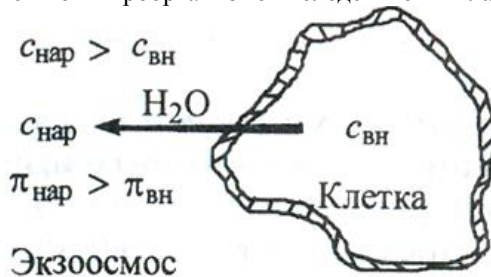
**Эндоосмос** – движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие эндоосмоса:  $c_{\text{нар}} < c_{\text{вн}}$  ( $\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}$ ), где  $c_{\text{нар}}$  и  $c_{\text{вн}}$  – концентрации вещества в наружном растворе и во внутреннем растворе ячейки;  $\pi_{\text{нар}}$  и  $\pi_{\text{вн}}$  – осмотические давления соответствующих растворов.



В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит набухание клетки с появлением напряженного состояния клетки называемого **тургор**. В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

Если разница в концентрациях наружного и внутреннего раствора достаточно велика, а прочность оболочки клетки небольшая то эндоосмос приводит к разрушению клеточной мембраны и **лизису** клетки. Именно эндоосмос является причиной **гемолиза** эритроцитов крови с выделением гемоглобина в плазму. Эндоосмос происходит, если клетка оказывается в гипотоническом растворе.

**Экзоосмос** – движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие экзоосмоса:  $c_{нар} > c_{вн}$  ( $\pi_{нар} > \pi_{вн}$ ). В результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое **плазмолизом**. Экзоосмос имеет место если клетка оказывается в гипертонической среде. Явление экзоосмоса наблюдается, например, при посыпании ягод или фруктов сахаром, а овощей, мяса или рыбы - солью. При этом происходит консервирование продуктов питания благодаря уничтожению микроорганизмов вследствие их плазмолиза.



Осмос является одной из причин обуславливающих поступление воды и растворенных в ней веществ из почвы по стеблю или стволу растения к листьям, так как  $\pi_{почвы} < \pi_{корней} < \pi_{листьев}$ . Осмотическое давление растительных клеток колеблется от 5 до 20 ат, а у растений пустынь достигает даже 70 ат. Особенностью высших животных и человека является постоянство осмоти-

ческого давления во многих физиологических системах и прежде всего в системе кровообращения. Постоянство осмотического давления называется *изоосмией*. Осмотическое давление человека довольно постоянно и составляет 740 - 780 кПа (7,4-7,8 ат) при 37 °С. Оно обусловлено главным образом присутствием в крови катионов и анионов неорганических солей и в меньшей степени - наличием коллоидных частиц и белков. Присутствие в плазме крови форменных элементов (эритроцитов, лейкоцитов, тромбоцитов и кровяных пластинок) почти не влияет на осмотическое давление. Постоянство осмотического давления в крови регулируется выделением паров воды при дыхании, работой почек, выделением пота и т. д.

Следует иметь в виду, что распределение и перераспределение воды в организме происходит и по другим более специфическим механизмам, но осмос играет в этих процессах ведущую роль, а значит, он играет ведущую роль и в поддержании гомеостаза. Определение понижения температуры замерзания или кипения раствора позволяет решать целый ряд вопросов, касающихся свойств данного раствора и растворенного вещества. Метод исследования, основанный на измерении температуры замерзания растворов, называется криоскопическим методом или криоскопией, а метод, основанный на измерении температуры кипения растворов получил название эбуллископического метода или эбуллиоскопии (рис. 11).

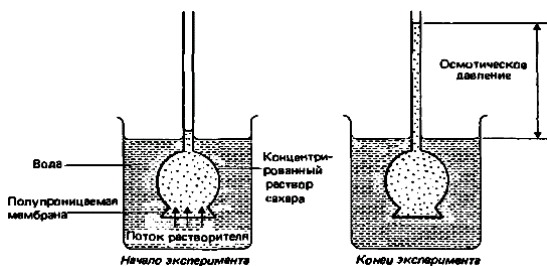


Рис. 11. – Эксперимент, показывающий действие осмотического давления

При приготовлении физиологических растворов необходимо учитывать их осмотические свойства, поэтому их концентрацию выражают через осмолярную концентрацию (осмолярность).

**Осмолярная концентрация** - суммарное молярное количество всех кинетически активных, т. е. способных к самостоятельному движению, частиц, содержащихся в 1 литре раствора, независимо от их формы, размера и природы. Осмолярная концентрация раствора связана с его молярной концентрацией через изотонический коэффициент  $c_{осм} = ic(X)$ .

Осмоз имеет большое значение в жизнедеятельности человека, животных и растительных организмов. Как известно, все биологические ткани состоят

из клеток, внутри которых находится жидкость (цитоплазма), представляющая собой раствор различных веществ в  $H_2O$ . Оболочка клетки полупроницаема и через нее достаточно свободно проходит вода. Ионы электролитов и молекулы других веществ оболочка пропускает строго избирательно. Снаружи клетки омываются межклеточной жидкостью, тоже представляющей собой водный раствор. Причем концентрация растворенных веществ внутри клеток больше чем в межклеточной жидкости. Вследствие осмоса наблюдается переход растворителя из внешней среды в клетку, что вызывает ее частичное набухание или тургор. При этом клетка приобретает соответствующую упругость и эластичность. Тургор способствует сохранению определенной формы органов у животных организмов, стеблей и листьев у растений. В срезанных растениях в результате испарения воды объем меж- и внутриклеточной жидкости уменьшается, снижается осмотическое давление, упругость клеток понижается и растение вянет. Увлажнение растений, помещение их в воду вызывает осмос и снова сообщает тканям упругость.

Кровь, лимфа, тканевые жидкости человека представляют собой водные растворы молекул и ионов многих веществ и обладают вследствие этого определенным осмотическим давлением. Причем на протяжении всей жизни организма биологические жидкости сохраняют свое давление на постоянном уровне независимо от состояния внешней среды. Это явление называется иначе изоосмией человеческого организма и является составной частью более общего процесса - гомеостаза или постоянства ряда физико-химических показателей внутренней среды человека в изменяющихся внешних условиях.

Изоосмия особенно присуща таким биологическим жидкостям как кровь и лимфа. Так осмотическое давление крови у человека практически постоянно и при  $37^{\circ}C$  изменяется в пределах 740-780 кПа (т.е., почти в 8 раз больше атмосферного). Осмотическое давление крови у разных живых организмов неодинаково. Так у лягушек оно ниже, чем у человека, а у некоторых морских животных, наоборот, больше.

При изменении осмотического давления крови организм стремится восстановить его, удалив из крови избыточное количество растворенных частиц (если давление повышается) или, наоборот, увеличивая число кинетически активных частиц (если давление понижается). Основную роль в регуляции осмотического давления крови играют почки. В меньшей степени в сохранении изоосмии участвуют ткани печени и подкожной клетчатки. Они способны накапливать избыточные количества солей. При поражении почек вклад подкожной клетчатки в поддержание осмотического давления резко увеличивается. Содержание солей в ее клетках возрастает, что приводит вследствие осмоса к значительному увеличению объема клеток и появлению отеков. Изоосмия регулируется, прежде всего, центральной нервной системой и деятельностью желез внутренней секреции.

Отклонение осмотического давления крови от нормы вызывает болезненное состояние. Так при его понижении наблюдается рвота, судороги, затемнение сознания. Повышение осмотического давления сопровождается отечностью, нарушением сердечной деятельности.

В некоторых случаях изменение осмотического давления в ограниченных участках тканей могут быть довольно большими. Так при локальных воспалительных процессах белковые молекулы в клетках распадаются на массу более мелких фрагментов, увеличивая тем самым число растворенных частиц в них. Вода из окружающих тканей и сосудов устремляется в эти клетки и значительно увеличивает их объем. При этом в районе воспалительного очага возникает опухоль. При ее разрезе или проколе гнойная жидкость вытекает из нее под большим давлением.

Растворы, осмотическое давление которых равно осмотическому давлению раствора принятого за стандарт, называются изотоническими. В медицине осмотическое давление растворов сравнивают с осмотическим давлением крови. Изотоническими по отношению к крови являются 0,9% (0,15 М) раствор NaCl и 4,5-5% раствор глюкозы. В этих растворах концентрация частиц растворенного вещества такая же, как и в плазме крови. Отличие состоит лишь в том, что в состав крови входит не только NaCl или глюкоза, но и целый ряд других веществ. Их суммарная концентрация носит название осмолярности (изотонической концентрации) и представляет собой химическое количество всех кинетически активных частиц, содержащихся в 1 литре плазмы крови. Осмолярная концентрация крови у человека составляет 0,287-0,303 моль/л.

Изотонические растворы NaCl и глюкозы называют часто физиологическими растворами. Хотя в настоящее время этот термин для них признан неудачным, т.к. строго говоря, истинным физиологическим раствором является раствор по своему количественному и качественному составу максимально приближенный к плазме крови.

Растворы, обладающие более высоким осмотическим давлением, чем плазма крови, называются гипертоническими, а растворы, имеющие более низкое давление - гипотоническими.

Наличие в жидкости небольшой части молекул с высокой энергией и скоростью движения приводит к тому, что те из них, которые находятся на поверхности и движутся вверх, оказываются в состоянии, за счет своей кинетической энергии, преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия и выйти за пределы жидкости, перейдя в парообразное состояние. При этом энтропия системы в целом возрастает, что делает процесс испарения, несмотря на его эндотермичность, самопроизвольным. Наряду с испарением происходит обратный процесс конденсация - тоже самопроизвольный, но вследствие экзотермичности. Таким образом, устанавливается динамическое

физико-химическое равновесие, при котором число молекул, переходящих в единицу времени с единицы поверхности в пар (скорость испарения  $v_{\text{исп}}$ ) равна числу молекул, возвращающихся из пара в жидкость (скорость конденсации  $v_{\text{конд}}$ ), т. е.  $v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$ .

Давление пара, при котором при данной температуре в системе жидкость – пар наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации ( $v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$ ), называется давлением насыщенного пара (рис.12).

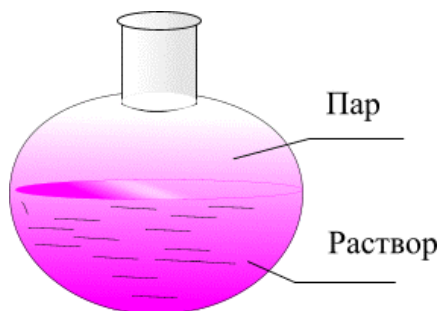


Рис.12. Схема равновесия двухфазной системы раствор - пар

Давление насыщенного пара над чистым растворителем обозначается  $p^0$ . При повышении температуры, согласно принципу Ле Шателье, давление насыщенного пара возрастает. Представим, что в насыщенную систему жидкость – пар введено нелетучее вещество, переход которого в паровую фазу исключен (рис.13).

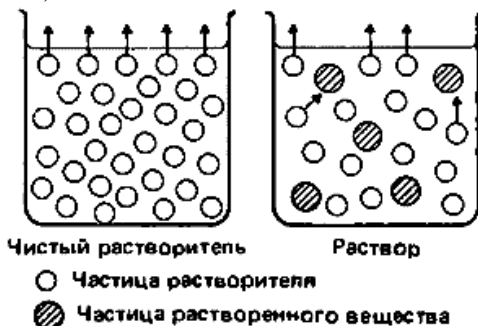


Рис. 13. Частицы нелетучего растворенного вещества препятствуют удалению с поверхности жидкости частиц растворителя и вследствие этого снижают давление пара.

Растворение нелетучего вещества будет затруднять испарение растворителя вследствие:

- уменьшения подвижности молекул растворителя за счет межмолекулярного взаимодействия растворитель–вещество;
- уменьшения поверхности испарения, так как часть поверхности занята молекулами нелетучего вещества;
- уменьшения концентрации молекул растворителя в растворе.

Следовательно, произойдет смещение равновесия в сторону жидкости, а давление насыщенного пара растворителя над раствором ( $p$ ) всегда будет меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем ( $p^0$ ). Ф. Рауль (1886) сформулировал свой первый закон следующим образом. *При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:*

$$(p^0 - p)/p^0 = n/(n + N)$$

где  $N$  - число молей растворителя в растворе;  $n$  - число молей нелетучего вещества. Таким образом, согласно закону Рауля, для идеальных растворов понижение давления насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного нелетучего вещества. Для реальных растворов, где имеют место межмолекулярные взаимодействия, в это уравнение необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \frac{n}{n + N}, \text{ причем } i > 1 \text{ для электронов; } i=1 \text{ для неэлектронов; } i < 1$$

для веществ, склонных к ассоциации

В соответствии с закономерностями равновесных фазовых превращений понижение давления насыщенных паров растворителя над раствором обязательно должно изменить температуру фазовых переходов для растворов.

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трёх агрегатных состояниях: твёрдом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают обратимые взаимные превращения. Положения этих фазовых равновесий зависит от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парообразное и твёрдое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления. Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель.



Обозначив температуру замерзания растворителя через  $t_0$ , а раствора через  $t_0$ , найдем относительное понижение температуры замерзания раствора  $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$ . На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально его моляльной концентрации:  $\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m$ , где  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя;  $C_m$  – моляльная концентрация раствора, моль/1000г раств-ля.

**Криоскопическая константа (K)** – величина, показывающая, на сколько градусов одномоляльный раствор данного неэлектролита замерзает ниже, чем чистый растворитель. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды  $K=1,86^\circ\text{C}$ , для бензола –  $5,12^\circ\text{C}$ , для нитробензола –  $6,9^\circ\text{C}$  и т. д. Метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называют криоскопическим методом. Методом криоскопии можно определять молекулярные массы растворенных веществ неэлектролитов.

Из уравнения Рауля следует, что определение молярной массы растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению  $t_{\text{зам}}$ . Формула  $\Delta t = t_0 - t_{\text{зам.р.}} = K \cdot C_m(B) = K \cdot m_B \cdot 1000 / M_B \cdot m_0$ ; где  $t_0$  – температура замерзания чистого растворителя,  $t_{\text{зам.р.}}$  – температура замерзания раствора;  $C_m(B)$  – моляльность растворенного вещества;  $m_B$  – масса растворенного вещества;  $M_B$  – молярная масса растворенного вещества;  $m_0$  – масса растворителя;  $K$  – криоскопическая постоянная (коэффициент для воды  $K=1,86$ ).

Она находит практическое применение для расчета антифризов, т. е. жидкостей с пониженной точкой замерзания и применяемых в системе охлаждения автомобилей и тракторов. Например, такой антифриз, как 55 %-ный раствор этиленгликоля в воде не замерзает даже при температуре  $-40^\circ\text{C}$ .

Закон Рауля в виде уравнения справедлив только лишь для растворов неэлектролитов. Однако свойства растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворяется электролит, то в результате диссоциации его на ионы общее число частиц в растворе возрастает. В связи с этим в растворах электролитов понижение давления пара, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения больше, чем в растворах неэлектролитов одной и той же моляльной концентрации. Для разбавленных растворов электролитов уравнения принимают вид  $\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m$ , где  $i$  – изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Он показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и непродиссоциированных молекул) больше первоначального числа молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент рассчитывают по формуле  $i = t_{\text{эксп}} / t_{\text{теор}}$ , где  $t_{\text{эксп}}$  – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное экспериментальным путем;  $t_{\text{теор}}$  – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное расчетным путем.

Определение понижения температуры замерзания или кипения раствора позволяет решать целый ряд вопросов, касающихся свойств данного раствора и растворенного вещества. Метод исследования, основанный на измерении температуры замерзания растворов, называется криоскопическим методом или криоскопией, а метод, основанный на измерении температуры кипения растворов получил название эбуллископического метода или эбуллиоскопии.

## 4 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ

### 4.1. Равновесие в растворах слабых электролитов

Электролитами называются вещества, которые в расплавленном или растворенном состоянии проводят электрический ток. К электролитам относятся соли, кислоты и основания. Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы ( $K^+$ ) и отрицательно заряженные анионы ( $A^-$ ), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток. Процесс распада веществ на ионы называется электролитической диссоциацией.

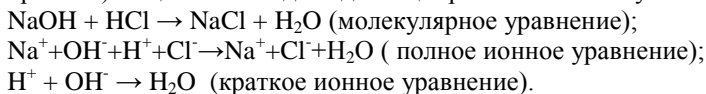
Электролиты делятся на сильные и слабые. Способность к диссоциации электролита выражается степенью диссоциации  $\alpha$ :

$\alpha$  = число диссоциированных молекул / общее число растворенных молекул.

Величина  $\alpha$  может быть выражена в долях единицы или процентах. Значением величины степени диссоциации характеризуется сила электролита. Чем больше значение  $\alpha$ , тем более сильным является электролит. Электролит считается сильным, если значение  $\alpha$  его в 0,1 н. растворе больше 30%, средней силы – от 30 до 3% и слабым, если  $\alpha$  меньше 3%. К сильным электролитам относятся кислоты  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и другие; основания  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Ba(OH)_2$  и другие и почти все соли. Слабые электролиты – все органические кислоты и основания, кислоты  $H_2S$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_3$ ,  $HCN$  и другие, большинство оснований  $NH_4OH$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_3$  и др.

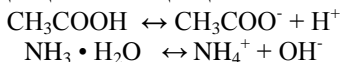
Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в

виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:



Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

Электролитическая диссоциация слабых электролитов - процесс обратимый в связи с тем, что в их растворах одновременно имеются и недиссоциированные молекулы и ионы. Следовательно, в растворах слабых электролитов всегда имеет место химическое равновесие, выражающееся в равенстве скоростей реакции диссоциации и ассоциации:



$$\vec{v} = \vec{k}[\text{CH}_3\text{COOH}] = \vec{v} = \vec{k}[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]$$

$$\vec{v} = \vec{k}[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = \vec{v} = \vec{k}[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]$$

Скорости диссоциации и ассоциации в водных растворах очень велики, поэтому электролитическое равновесие в растворах слабых электролитов устанавливается очень быстро ( $\tau < 0,001$  с).

Используя закон действующих масс, электролитическое равновесие в растворах слабых электролитов можно количественно выразить величиной *константы диссоциации*. В случае слабых кислот эта величина обозначается  $K_a$  (acid), в случае слабых оснований -  $K_b$  (base):



$$K_a = \frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K_b = \frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

Значение константы диссоциации как константы истинного равновесия не зависит от концентрации слабого электролита в растворе, но зависит от следующих факторов:

- природы вещества;
- природы растворителя (с увеличением  $\epsilon$  константа диссоциации возрастает);
- температуры (при повышении температуры константа диссоциации увеличивается).

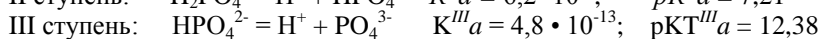
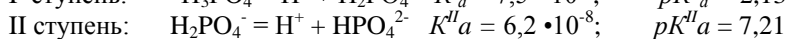
Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Кислоты	$K_a$	$pK_{sa}$
Азотистая $\text{HNO}_2$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	3,40
Уксусная $\text{CH}_3\text{COOH}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$	4,76

Синильная HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	9,31
Основания	$K_b$	$pK_b$
Аммиак $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Метиламин $\text{CH}_3\text{NH}_2$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,34
Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37

Значения констант диссоциации слабых электролитов много меньше единицы, и поэтому вместо констант диссоциации принято использовать показатели этих величин  $pK_a$  или  $pK_b$ :  $pK_a = -\lg K_a$  и  $pK_b = -\lg K_b$ . Чем меньше значение  $pK_a$  электролита (в этом случае значение его константы диссоциации больше), тем больше это вещество распадается на ионы и тем сильнее электролит.

Электролитическая диссоциация многоосновных кислот ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) и многокислотных оснований ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) протекает ступенчато. При этом первая ступень протекает в значительно большей степени, чем последующие.



В соответствии со сказанным ступенчатая равновесная диссоциация всегда характеризуется значениями констант диссоциации, уменьшающимися в следующей последовательности:

$$K^I > K^{II} > K^{III} > \dots > K^n$$

Если к водному раствору слабого электролита добавить сильный электролит, содержащий общий ион, то в соответствии с принципом Ле Шателье равновесная система будет уменьшать это воздействие, смещая равновесие в сторону недиссоциированной формы, т. е. понижать степень диссоциации. Так, при добавлении к водному раствору слабой кислоты, например уксусной, какой-либо сильной кислоты в системе создается избыток катионов  $\text{H}^+$ , который способствует ассоциации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и препятствует диссоциации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Аналогичное действие вызовет добавление в систему соли ацетата натрия (вследствие создания избытка иона ацетата). Таким образом, добавление одноименного иона уменьшает степень диссоциации слабого электролита, но при этом значение его константы диссоциации сохраняется. При добавлении в равновесную систему противоиона, т. е. иона, который прочно связывает один из ионов электролита в новое соединение, электролитическая диссоциация слабого электролита усилится, а концентрация его не-диссоциированных молекул в растворе уменьшится. Для катиона  $\text{H}^+$  противоионом является анион  $\text{OH}^-$  (и наоборот), так как при их взаимодействии образуется  $\text{H}_2\text{O}$ . Для анионов кислот противоионами являются катионы металлов, которые с этими анионами образуют малорастворимые со-

ли. Влияние общего иона и противоиона на процесс электролитической диссоциации электролитов носит общий характер, и это можно использовать для любых обратимых систем.

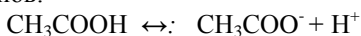
#### 4.2. Взаимосвязь константы диссоциации и степени диссоциации

В отличие от сильных электролитов, которые в растворе диссоциированы практически полностью, диссоциация молекул слабых электролитов протекает обратимо и устанавливается равновесие:  $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$ .

Применяя закон действия масс, можно записать:  $K = C_{K^+} \cdot C_{A^-} / C_{KA}$ .

**Константа равновесия  $K$**  называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше  $K$ , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение  $K$  постоянно при определенной температуре и в отличие от  $\alpha$  не зависит от концентрации.

Процесс электролитической диссоциации слабых электролитов характеризуется степенью диссоциации ( $\alpha$ ) и константой диссоциации ( $K_a$  или  $K_b$ ), а также равновесными концентрациями неионизованного электролита и его ионов:



исходная концентрация	$c$	$0$	$0$
равновесная концентрация	$c(1 - \alpha)$	$c\alpha$	$c\alpha$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Полученное уравнение называется *законом разбавления Оствальда* (1888). Для растворов слабых электролитов при  $\alpha < 0,01$ , т.е.  $(1 - \alpha) \approx 1$ , приведенное выше уравнение приобретает следующий вид:

$$K_\alpha = c \cdot \alpha^2 \quad \alpha = \sqrt{K_\alpha / c}$$

Это соотношение показывает, что степень диссоциации слабого электролита при разбавлении раствора увеличивается обратно пропорционально корню квадратному из его молярной концентрации.

#### 4.3. Особенности растворов сильных электролитов.

##### Ионная сила раствора

В водных растворах сильные электролиты (например,  $HCl$ ,  $NaCl$ ,  $KOH$ ) полностью диссоциированы, причем гидратированные ионы, образующиеся при их диссоциации, обычно не ассоциируются в молекулы. Поэтому в

уравнении электролитической диссоциации сильных электролитов знак обратимости ( $\leftrightarrow$ ) следует заменить знаком односторонней направленности процесса ( $\rightarrow$ ):



Процесс электролитической диссоциации сильного электролита, в отличие от диссоциации слабого электролита, нельзя охарактеризовать константой диссоциации, так как этот процесс практически необратим, что приводит к зависимости значения константы диссоциации от концентрации раствора. Вследствие полной диссоциации число ионов в растворе сильных электролитов всегда значительно больше, чем в растворах слабых электролитов той же концентрации. В концентрированных растворах сильных электролитов ионы расположены близко друг к другу и поэтому сильно взаимодействуют между собой. Значительное межоионное взаимодействие приводит к тому, что ионы в растворах не вполне свободны, а их движение затруднено. Снижение подвижности ионов уменьшает степень их участия в процессах, протекающих в растворе, создавая эффект уменьшения их концентрации. Количественно влияние межоионного взаимодействия на поведение иона  $X_i$  в растворе сильного электролита характеризуется его активностью  $a(X_i)$  и коэффициентом активности  $\gamma(X_i)$ .

**Активность иона  $a(X_i)$**  - эффективная концентрация иона  $X_i$ , соответственно которой он участвует во взаимодействиях, протекающих в растворах сильных электролитов.

**Коэффициент активности иона  $\gamma(X_i)$**  показывает, во сколько раз активность иона отличается от его истинной концентрации в растворе сильного электролита.

Активность иона связана с его молярной концентрацией уравнением:  $a(X_i) = \gamma(X_i) c(X_i)$ .

В бесконечно разбавленных растворах ( $c < 10^{-4}$  моль/л), где концентрации ионов малы и межоионное взаимодействие практически отсутствует,  $\gamma(X_i) \approx 1$  и активности ионов очень близки их молярным концентрациям:  $a(X_i) = c(X_i)$ .

Значение коэффициента активности иона зависит от: 1) концентрации этого иона; 2) температуры; 3) концентрации других ионов.

1. При переходе от бесконечно разбавленных растворов, где  $\gamma(X_i) \approx 1$ , к более концентрированным  $\gamma(X_i)$  вначале уменьшается ( $\gamma(X_i) < 1$ ) из-за увеличения межоионного взаимодействия, а при концентрации раствора, близкой к 1 моль/л и выше, значение  $\gamma(X_i)$  начинает возрастать и может даже превысить 1, т. е. активность иона в растворе становится больше его истинной концентрации. Это объясняется тем, что в растворах с высокой концентрацией ионов не хватает воды для полной их гидратации, что резко увеличивает подвижность ионов, так как они конкурируют между собой за молекулы воды.

2. С повышением температуры  $\gamma (X_i)$  увеличивается, так как возрастает подвижность иона не только за счет увеличения скорости движения всех частиц в растворе, но и в результате частичного разрушения гидратного слоя вокруг него.

3. На величину  $\gamma (X_i)$  влияет общая концентрация всех ионов в растворе. В связи с этим Г. Льюис (1907) ввел понятие ионной силы раствора электролита.

**Ионная сила** раствора - величина, характеризующая интенсивность электростатического поля всех ионов в растворе, которая равна полусумме произведений молярной концентрации ( $c_i$ ) каждого иона на квадрат его заряда ( $z_i$ ):

$$I = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2$$

Определим взаимосвязь между ионной силой раствора электролита и его концентрацией в зависимости от числа и заряда ионов в молекуле электролита. Так, для электролита с однозарядными ионами, например NaCl ( $c_+ = c_- = c_{\text{соли}}$ )

$$I = 1/2 (c_+ \cdot 1^2 + c_- \cdot 1^2) = c_{\text{соли}}$$

Для электролита, содержащего двух- и трехзарядные ионы, например

$$Al_2(SO_4)_3 (c_+ = 2c_{\text{соли}}, c_- = 3c_{\text{соли}}) \quad I = 1/2 (c_+ \cdot 3^2 + c_- \cdot 2^2) = 15c_{\text{соли}}$$

Следовательно, ионная сила раствора сильно возрастает при наличии в нем многозарядных ионов.

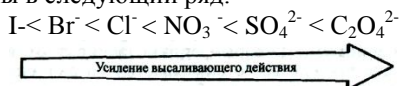
В очень разбавленных растворах зависимость между коэффициентом активности иона  $\gamma_i$ , зарядом этого иона  $z_i$  и ионной силой  $I$  описывается уравнением Дебая - Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -1/2 z_i^2 \sqrt{I}$$

Из этого соотношения следует, что с увеличением ионной силы раствора коэффициент активности данного иона уменьшается. На практике значения коэффициентов активности ионов в растворах данной концентрации берут из справочных таблиц.

В биологических системах широко распространены межйонные взаимодействия, которые сильно зависят от ионной силы растворов, что прежде всего сказывается на значениях констант диссоциации ионогенных групп биологических субстратов, так как они определяют активности ионов, а не их концентрациями. Незначительное увеличение ионной силы раствора вызывает изменение степени ионизованности белков или нуклеиновых кислот, вследствие чего меняется их конформация, а следовательно, и биологические функции. Поэтому при использовании растворов электролитов в биологических экспериментах крайне необходимо, чтобы их ионная сила была равна ионной силе соответствующей биологической системы.

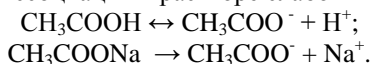
Таким образом, ионная сила биологических систем, обусловленная содержанием в них сильных электролитов, влияет не только на химическую активность ионов, но и на биологическую функцию белков и нуклеиновых кислот, содержащихся в этих системах, что имеет большое значение. При значительном увеличении ионной силы раствора в нем уменьшается количество свободной воды, не участвующей в гидратации ионов. Другими словами, уменьшается активность воды, участвующей в процессе гидратации растворенных частиц. Это обстоятельство чрезвычайно важно для биологических систем, так как оно приводит к дегидратации природных полиэлектролитов (белков и нуклеиновых кислот), в результате чего вначале изменяется их конформация, а затем происходит даже их высаливание, т. е. выделение белков и нуклеиновых кислот из этих растворов. Влияние ионной силы раствора на растворимость полиэлектролитов имеет большое значение при проведении биохимического эксперимента. Добавление к биологическим жидкостям солей позволяет не только выделить белки и нуклеиновые кислоты, но и фракционировать их по молекулярной массе. При постепенном увеличении ионной силы раствора из него вначале выделяются полиэлектролиты с большей молекулярной массой и меньшей гидрофильностью. Для выделения полиэлектролитов с меньшей молекулярной массой и с большей гидрофильностью требуется создать в растворе более высокую ионную силу. При выделении природных полимеров из биологических сред наибольшее высаливающее действие проявляют анионы солей, так как структура их гидратной оболочки ближе к структуре гидратной оболочки белков и нуклеиновых кислот, чем катионов. Чем больше заряд аниона и меньше его размер, тем сильнее он гидратируется и тем выше его дегидратирующая способность по отношению к полиэлектролитам. По высаливающему действию анионы могут быть расположены в следующий ряд:



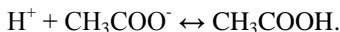
На практике для выделения белков обычно используют сульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

#### 4.4. Буферные растворы

Растворы, рН которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются *буферными*. Они обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например,  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOK}$  или слабое основание и его соль, например,  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:



При добавлении кислоты в раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту



При добавлении основания в раствор гидроксид-ион связывается в слабый электролит ( $\text{H}_2\text{O}$ )



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость рН.

Константа диссоциации кислоты равна

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ или } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_d / [\text{H}^+].$$

Логарифмируя это уравнение, получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_d + \lg \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right).$$

Так как соль полностью диссоциирована, то  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{соли}}$ .

Поскольку доля диссоциированной кислоты мала, то можно принять, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна исходной концентрации кислоты, т.е.  $C_{\text{кислоты}}$ :

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{a_{\text{соли}}}{a_{\text{кислоты}}} = \frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{кислоты}}}.$$

Соответственно  $\text{pH} = \text{p}K_d + \lg(c_{\text{соли}}/c_{\text{кислоты}})$ .

Рассчитаем рН рассмотренного раствора, в котором

$$c_{\text{соли}} = c_{\text{кислоты}} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

В этом случае  $\text{pH} = \text{p}K_d = 4,75$ .

Если в этот раствор добавить  $\text{HCl}$  концентрации  $10^{-2}$  моль/л, то из-за реакции  $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{COO}^- \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}^-$  концентрация соли уменьшится на  $10^{-2}$  моль/л, а концентрация кислоты увеличится на  $10^{-2}$  моль/л. Согласно уравнению рН раствора будет равен 4,63. Как видно, рН изменился незначительно (на 0,08 единицы). Если бы это количество  $\text{HCl}$  добавить в дистиллированную воду, то ее рН изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).

Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека рН меняется очень незначительно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. Мало изменяется рН морской воды (рН 8,0). При проведении многих технологических процессов рН среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

Таким образом, в воде происходит ее диссоциация (самоионизация) с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной температуре произведение активностей ионов водорода и гидроксида является величиной постоянной. Важное значение для многих биологических и технологических процессов имеет водородный показатель среды. Его можно рассчитать, а также определить с помощью индикаторов и приборов. Значение рН можно поддерживать на практически постоянном уровне путем применения буферных смесей.

Ввиду особой важности гидролиза солей в регулировании биологических

процессов следует четко отработать навыки написания уравнений гидролиза.

Способность буферного раствора сохранять рН не безгранична. Буфер имеет определенную буферную емкость. Буферная емкость - способность буферного раствора оказывать сопротивление действию кислот или щелочей, вводимых в раствор в одинаковых количествах и определенной концентрации.

**Пример.** Если к (1) и (2) буферным растворам прилить одинаковые количества HCl равной концентрации, и рН (1) изменится на 1, а рН (2) – на 2 единицы рН, то можно сказать, что у раствора (1) буферная емкость больше, чем у (2).

Если буферная емкость будет исчерпана, то при прибавлении кислоты или основания рН буферного раствора резко изменится. Буфер перестает быть буфером. Практически допускается изменение рН раствора на  $\pm 1$ .

Число эквивалентов N кислоты или основания, необходимое для смещения рН одного литра буферного раствора на 1 единицу называется буферной емкостью:

$$BE = N / (pH_1 - pH_0), \text{ где}$$

$pH_1$  - рН буферного раствора после добавления кислоты или основания;  
 $pH_0$  - рН исходного раствора.

$$BE_{\text{по кислоте}} = \frac{n_3(H^+)}{V_{\text{буф. р-ра}}(\text{л}) \cdot \Delta pH};$$

$$n_3(H^+) = C_n(k - ты) \cdot V(k - ты)(\text{л})$$

$$BE_{\text{по щелочи}} = \frac{n_3(OH^-)}{V_{\text{буф. р-ра}}(\text{л}) \cdot \Delta pH};$$

$$n_3(OH^-) = C_n(\text{осн.}) \cdot V(\text{осн.})(\text{л})$$

Буферная емкость раствора тем больше, чем больше концентрация компонентов буфера (кислоты и её соли, основания и его соли). Буферное действие раствора прекращается, как только один из компонентов раствора будет израсходован примерно на 90 %. Наиболее часто применяют буферные растворы с концентрацией компонентов 0,1M.

Использование буферных систем. Буферные растворы почвы предотвращают чрезмерное возрастание кислотности или щёлочности, создавая и поддерживая тем самым условия для жизни растений.

Для создания среды с определённым значением рН в научных исследованиях и во многих технологических процессах производства.

Для приготовления образцовых буферных растворов, по которым проводят настройку приборов для измерения активной кислотности.

Для поддержания постоянства значений электрохимических потенциала систем используются буферы, в основе действия которых лежит ОВ равновесие.

## 5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ”

### 5.1. Сущность поверхностного натяжения

До сих пор свойства гетерогенных систем описывались с помощью параметров и функций состояния, характеризующих каждую из фаз в целом. Однако свойства участка фазы, примыкающего к её поверхности, отличаются от свойств фазы в объеме: фактически частицы, находящиеся на поверхности каждой фазы, образуют особую поверхностную фазу, свойства которой существенно отличаются от свойств внутренних областей фазы. Частицы, расположенные на поверхности, находятся в другом окружении по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы, т.е. взаимодействуют как с однородными частицами, так и с частицами другого рода. Следствием этого является то, что средняя энергия  $g_s$  частицы, находящейся на поверхности фазы, отличается от средней энергии такой же частицы в объеме фазы  $g_v$  (причем энергия частицы на поверхности может быть как больше, так и меньше энергии частицы в объеме). Поэтому важнейшей характеристикой поверхностной фазы является поверхностная энергия  $g_s$  – разность средней энергии частицы, находящейся на поверхности, и частицы, находящейся в объеме фазы, умноженная на число частиц на поверхности  $n$ :

$$G_s = N_s (g_s - g_v) \quad \sigma = \frac{G_s}{S}$$

Очевидно, что общая величина поверхностной энергии фазы будет определяться величиной её поверхности  $S$ . Поэтому для характеристики поверхности раздела, отделяющей данную фазу от другой, вводится понятие поверхностное натяжение  $\sigma$  – отношение поверхностной энергии к площади поверхности раздела фаз; величина поверхностного натяжения зависит только от природы обеих фаз. Как и поверхностная энергия фазы, поверхностное натяжение может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Поверхностное натяжение положительно, если находящиеся на поверхности частицы взаимодействуют с частицами этой же фазы сильнее, чем с частицами другой фазы (и, следовательно,  $g_s > g_v$ ). Согласно принципу минимума свободной энергии, любая фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию; поэтому в случае положительного поверхностного натяжения ( $\sigma > 0$ ) фаза стремится уменьшить свою поверхность. В случае, если  $\sigma < 0$ , поверхностная энергия фазы будет уменьшаться при увеличении площади поверхности.

Поверхностная активность – это способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя.  $g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$ ,  $\Delta\sigma$  – изменение

поверхностного натяжения,  $\sigma_{p-ра} - \sigma_{p-ля}$ , Дж/м<sup>2</sup>,  $\Delta C$  – изменение концентрации,  $C_{p-ра} - C_{p-ля}$ , моль/дм<sup>3</sup>.

Вещества, добавление которых к растворителю уменьшает поверхностное натяжение, называют поверхностно-активными (ПАВ), вещества, добавление которых увеличивает или не изменяет поверхностное натяжение – поверхностно-инактивными (ПИАВ).

<b>1. Поверхностно-активные в-ва (ПАВ) ↓ σ</b>	$\sigma_{p-ра} < \sigma_{p-ля}$	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} < 0$
<b>2. Поверхностно-инактивные в-ва (ПИВ) ↑ σ</b>	$\sigma_{p-ра} > \sigma_{p-ля}$	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} > 0$
<b>3. Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)</b>	$\sigma_{p-ра} = \sigma_{p-ля}$	$\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = 0$

Вещества	Классы соединений
Поверхностно-активные в-ва (ПАВ)	Спирты; карбоновые кислоты; сложные эфиры; амины
Поверхностно-инактивные в-ва (ПИАВ)	Неорганические кислоты; соли; основания; аминокислотная кислота (глицин).
Поверхностно-неактивные в-ва (ПНВ)	Сахароза

Влияние поверхностного слоя фазы на её общие свойства определяется долей частиц, находящихся на поверхности, от общего числа составляющих данную фазу частиц, т.е. величиной удельной поверхности фазы S/V (поверхности, приходящейся на единицу объема). Свободную энергию фазы G можно представить как сумму поверхностной GS и объемной GV энергий, пропорциональных соответственно площади поверхности и объему фазы (рис. 14).

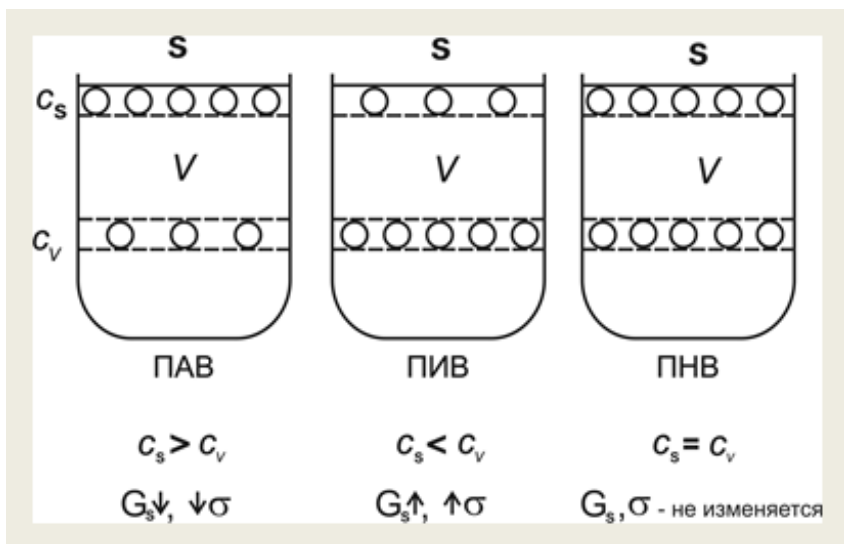


Рис. 14. Адсорбция на подвижной границе раздела фаз

В жидких растворах поверхностное натяжение  $\sigma$  является функцией от концентрации растворенного вещества. На рис. 15 представлены три возможных зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора (изотермы поверхностного натяжения).

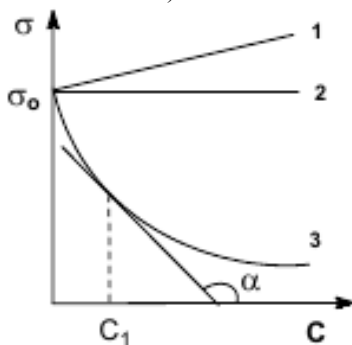


Рис. 15. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПАВ (1, 2) и ПИАВ (3)

Вклад поверхностного слоя в свойства фазы и системы в целом учитывают при изучении дисперсных систем – гетерогенных систем, одна из фаз которой является сплошной ( дисперсионная среда), а другая – раздробленной (дисперсная фаза). На границе конденсированной (т.е. твердой или жидкой) фазы с газом поверхностное натяжение всегда положительно, поскольку

ку частицы конденсированной фазы взаимодействуют друг с другом сильнее, чем с молекулами газа.

Процесс самопроизвольного изменения концентрации какого-либо вещества у поверхности раздела двух фаз называется адсорбцией. Адсорбентом называется вещество, на поверхности которого происходит изменение концентрации другого вещества – адсорбата.

Согласно принципу минимума свободной энергии, конденсированная фаза будет стремиться самопроизвольно уменьшить свою поверхностную энергию. Это может быть результатом либо уменьшения площади поверхности фазы (именно поэтому капля жидкости в невесомости принимает форму сферы), либо уменьшения поверхностного натяжения при появлении на поверхности раздела фаз новых частиц – молекул газа либо растворенного вещества (рис.16).

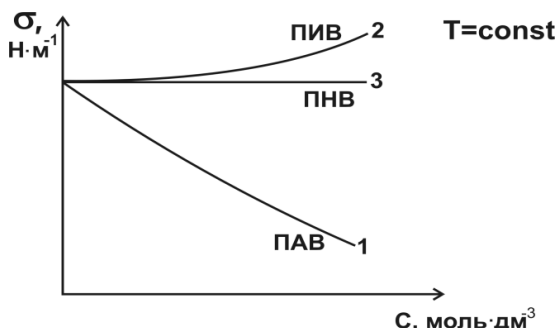


Рис. 16. Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации

Уменьшение поверхностного натяжения и, следовательно, поверхностной энергии происходит в результате адсорбции ПАВ на поверхности раздела жидкость – пар, т.е. того, что концентрация поверхностно-активного вещества в поверхностном слое раствора оказывается больше, чем в глубине раствора (рис. 17).

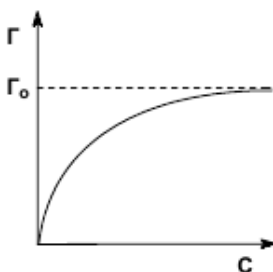


Рис. 17. Изотерма адсорбции ПАВ на границе раствор – пар

**Правило Дюкло – Траубе:** Поверхностная активность веществ одного и того же гомологического ряда возрастает приблизительно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на одну группу –  $\text{CH}_2$ . При этом поверхностное натяжение их растворов уменьшается (рис. 18).

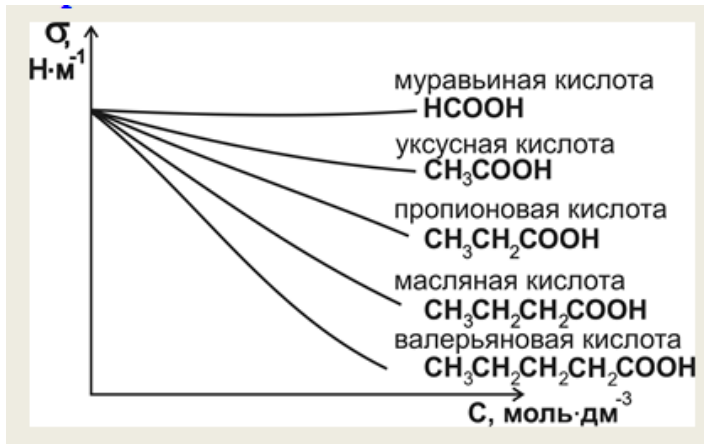
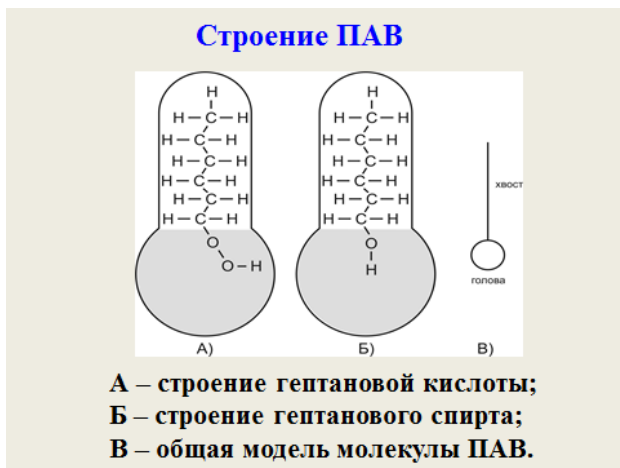


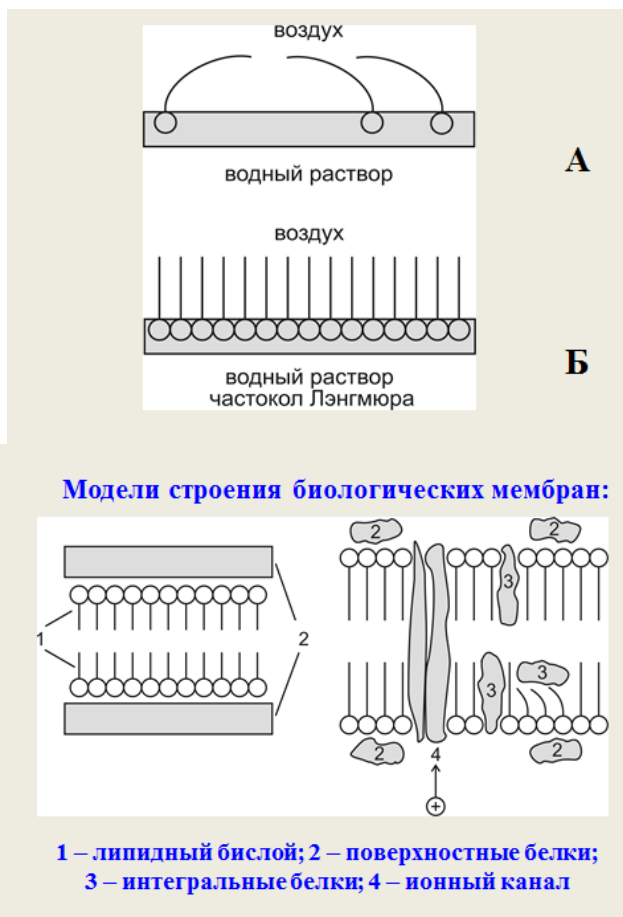
Рис. 18. Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда карбоновых кислот.

## 5.2. Количественная мера адсорбции

Количественной мерой адсорбции на границе раствор-пар является поверхностный избыток  $\Gamma$  (гамма), равный числу молей растворенного вещества в поверхностном слое. Количественное соотношение между адсорбцией (поверхностным избытком) растворенного вещества и изменением поверхностного натяжения раствора с ростом концентрации раствора определяет изотерма адсорбции Гиббса:

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

Направление процесса – концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, нахождение его в объеме жидкой фазы – определяется знаком производной  $d\sigma/dC$ . Отрицательная величина данной производной соответствует накоплению вещества в поверхностном слое ( $\Gamma > 0$ ), положительная – меньшей концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с его концентрацией в объеме раствора. Величину  $g = -d\sigma/dC$  называют также поверхностной активностью растворенного вещества. Поверхностную активность ПАВ при некоторой концентрации  $C_1$  определяют графически, проводя касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке  $C = C_1$ ; при этом поверхностная активность численно равна тангенсу угла наклона касательной к оси концентраций:  $g = -d\sigma/dC = \text{tg } \alpha$ . Молекулы большинства ПАВ обладают дифильным строением, т.е. содержат как полярную группу, так и неполярный углеводородный радикал. Расположение таких молекул в поверхностном слое энергетически наиболее выгодно при условии ориентации молекул полярной группой к полярной фазе (полярной жидкости), а неполярной – к неполярной фазе (газу или неполярной жидкости). При малой концентрации раствора тепловое движение нарушает ориентацию молекул ПАВ; при повышении концентрации происходит насыщение адсорбционного слоя и на поверхности раздела фаз образуется слой "вертикально" ориентированных молекул ПАВ (рис. 19). Образование такого мономолекулярного слоя соответствует минимальной величине поверхностного натяжения раствора ПАВ и максимальному значению адсорбции  $\Gamma$ ; при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе поверхностное натяжение и адсорбция не изменяются.



**Рис. 19.** Предельная ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое

При адсорбции газов на твердых телах описание взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента представляет собой весьма сложную задачу, поскольку характер их взаимодействия, определяющий характер адсорбции, может быть различным. Поэтому обычно задачу упрощают, рассматривая два крайних случая, когда адсорбция вызывается физическими или химическими силами – соответственно физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция возникает за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Она характеризуется обратимостью и уменьшением адсорбции при повышении температуры, т.е. экзотермичностью, причем тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата (10 –

80 кДж/моль). Таковой является, например, адсорбция инертных газов на угле.

Физическая адсорбция:

- Процесс самопроизвольный; за счет сил Ван-дер-Ваальса;
- обратимый;
- мало специфичный;
- энергия связи мала (10-40 кДж/моль)

Химическая адсорбция (хемосорбция) осуществляется путем химического взаимодействия молекул адсорбента и адсорбата. Хемосорбция обычно необратима; химическая адсорбция, в отличие от физической, является локализованной, т.е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как хемосорбция является химическим процессом, требующим энергии активации порядка 40-120 кДж/моль, повышение температуры способствует её протеканию. Примером химической адсорбции является адсорбция кислорода на вольфраме или серебре при высоких температурах.

Химическая адсорбция ( хемосорбция ):

- энергия связи 70-400 кДж/моль;
- специфична;
- необратима.

Явления физической и химической адсорбции четко различаются в очень редких случаях. Обычно осуществляются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбированного вещества связывается сравнительно слабо и лишь небольшая часть – прочно. Например, кислород на металлах или водород на никеле при низких температурах адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать химическая адсорбция. При повышении температуры увеличение химической адсорбции с некоторой температуры начинает перекрывать падение физической адсорбции, поэтому температурная зависимость адсорбции в этом случае имеет четко выраженный минимум (рис. 20).

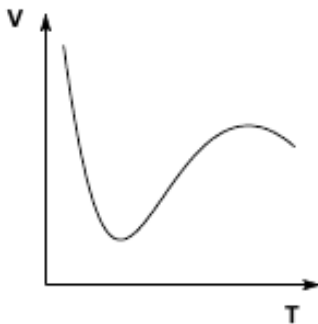


Рис. 20. Зависимость объема адсорбированного никелем водорода от температуры

Основными факторами, обуславливающими специфичность адсорбции сильных электролитов, являются: Заряд иона;  $Z \uparrow$ ; адсорбция  $\uparrow$ ; Радиус гидратированного иона. Полярные адсорбенты:  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ ; силикагель  $SiO_2 \cdot xH_2O$ ; крахмал; целлюлоза; неполярные: Активированный уголь; графитированная сажа

### 5.3. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра

Единой теории, которая достаточно корректно описывала бы все виды адсорбции на разных поверхностях раздела фаз, не имеется; рассмотрим поэтому некоторые наиболее распространенные теории адсорбции, описывающие отдельные виды адсорбции на поверхности раздела твердое тело – газ или твердое тело - раствор.

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра основывается на следующих положениях.

1. Адсорбция является локализованной и вызывается силами, близкими к химическим.

2. Адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а на активных центрах, которыми являются выступы либо впадины на поверхности адсорбента, характеризующиеся наличием т.н. свободных валентностей. Активные центры считаются независимыми (т.е. один активный центр не влияет на адсорбционную способность других), и тождественными.

3. Каждый активный центр способен взаимодействовать только с одной молекулой адсорбата; в результате на поверхности может образоваться только один слой адсорбированных молекул.

4. Процесс адсорбции является обратимым и равновесным – адсорбированная молекула удерживается активным центром некоторое время, после чего десорбируется; т.о., через некоторое время между процессами адсорбции и десорбции устанавливается динамическое равновесие.

В состоянии равновесия скорость адсорбции равна скорости десорбции. Скорость десорбции прямо пропорциональна доле занятых активных центров ( $x$ ), а скорость адсорбции прямо пропорциональна произведению концентрации адсорбата на долю свободных активных центров ( $1 - x$ ). Максимально возможная величина адсорбции  $\Gamma_0$  достигается при условии, что все активные центры заняты молекулами адсорбата, т.е.  $x = 1$ . Отсюда следует, что  $x = \Gamma / \Gamma_0$ .

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_0} = \frac{C}{C+b} \qquad \Gamma = \Gamma_0 \cdot \frac{C}{C+b}$$

Уравнение есть изотерма мономолекулярной адсорбции, связывающая величину адсорбции  $\Gamma$  с концентрацией адсорбата  $C$ . Здесь  $b$  – некоторая

постоянная для данной пары адсорбент-адсорбат величина (отношение констант скоростей десорбции и адсорбции), численно равная концентрации адсорбата, при которой занята половина активных центров. График *изотермы адсорбции Лэнгмюра* приведен на рис. 21. Константу  $b$  можно определить графически, проведя касательную к изотерме адсорбции в точке  $C = 0$ .

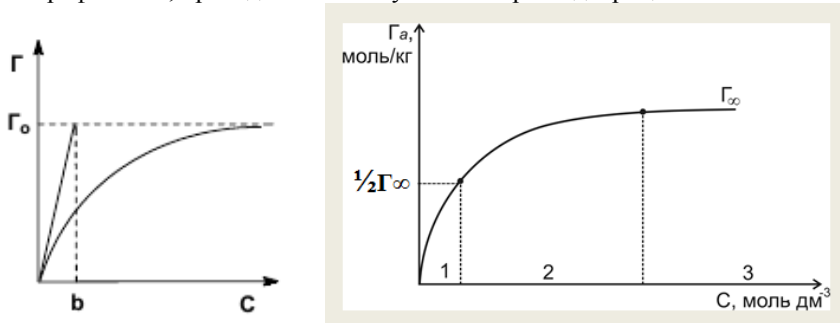


Рис. 21. Изотерма мономолекулярной адсорбции – изотерма адсорбции Лэнгмюра

Характеристика уравнения Лэнгмюра:

Имеет теоретическое обоснование;

Применимо для подвижной и неподвижной границ раздела фаз;

Справедливо для малых и больших концентраций адсорбтива.

При описании процесса адсорбции газов в уравнении концентрация может быть заменена пропорциональной величиной парциального давления газа. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра применима для описания некоторых процессов адсорбции газов и растворенных веществ при небольших давлениях (концентрациях) адсорбата.

На практике часто (особенно при адсорбции паров) встречаются т.н. S-образные изотермы адсорбции (рис. 22), форма которых свидетельствует о возможном, начиная с некоторой величины давления, взаимодействии адсорбированных молекул с адсорбатом.

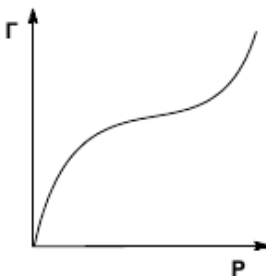


Рис. 23. Изотерма полимолекулярной адсорбции

Для описания таких изотерм адсорбции М.Поляни предложил теорию полимолекулярной адсорбции, основанную на следующих основных положениях:

1. Адсорбция вызвана чисто физическими силами.
2. Поверхность адсорбента однородна, т.е. на ней нет активных центров; адсорбционные силы образуют непрерывное силовое поле вблизи поверхности адсорбента.
3. Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем размера молекулы адсорбата. Иначе говоря, у поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объем, который при адсорбции заполняется молекулами адсорбата.
4. Притяжение молекулы адсорбата поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном объеме других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция.
5. Адсорбционные силы не зависят от температуры и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не меняется.

Теоретические представления, развитые Лэнгмюром и Поляни, в значительной степени идеализируют и упрощают истинную картину адсорбции. На самом деле поверхность адсорбента неоднородна, между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие, активные центры не являются полностью независимыми друг от друга и т.д. Все это усложняет вид уравнения изотермы.

Г.Фрейндлих предположил, что число молей адсорбированного газа или растворенного вещества, приходящееся на единицу массы адсорбента (т.н. удельная адсорбция  $x/m$ ) должна быть пропорциональна равновесному давлению (для газа) или равновесной концентрации (для веществ, адсорбируемых из раствора) адсорбента, возведенной в некоторую степень, которая всегда меньше единицы:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot P^n \qquad \frac{x}{m} = \alpha \cdot C^n$$

Показатель степени  $n$  и коэффициент пропорциональности  $\alpha$  в уравнении Фрейндлиха определяются экспериментально. Т.о., зависимость логарифма удельной адсорбции от логарифма концентрации (давления) графически выражается прямой линией, отсекающей на оси ординат отрезок, равный  $\lg \alpha$  ( $\beta$ ), тангенс угла наклона которой к оси абсцисс равен по величине показателю степени при давлении или концентрации (рис. 24):  $\operatorname{tg} \alpha(\beta) = 1/n$

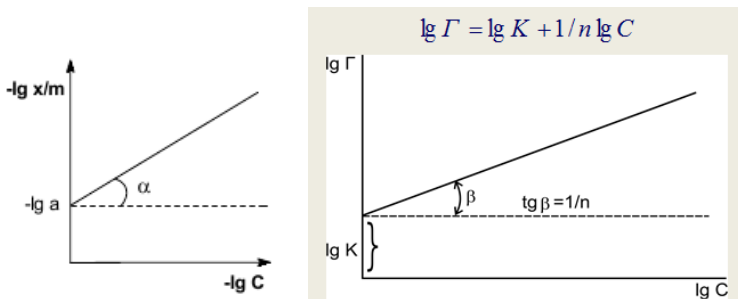


Рис. 24. Изотерма адсорбции Фрейндлиха в логарифмических координатах (графическое нахождение констант)

Молекулярная адсорбция из растворов. Изотермы адсорбции растворенных веществ из раствора по своему виду аналогичны изотермам адсорбции для газов; для разбавленных растворов эти изотермы хорошо описываются уравнениями Фрейндлиха или Лэнгмюра, если в них подставить равновесную концентрацию растворенного вещества в растворе. Однако адсорбция из растворов является значительно более сложным явлением по сравнению с газовой, поскольку одновременно с адсорбцией растворенного вещества часто происходит и адсорбция растворителя.

Зависимость адсорбции от строения молекул адсорбата очень сложна, и вывести какие-либо закономерности довольно трудно. Молекулы многих органических веществ состоят из полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной) группировок, т.е. являются поверхностно-активными веществами. Молекулы ПАВ при адсорбции на твердом адсорбенте ориентируются на его поверхности таким образом, чтобы полярная часть молекулы была обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной. Так, при адсорбции алифатических карбоновых кислот из водных растворов на неполярном адсорбенте – активированном угле – молекулы ориентируются углеводородными радикалами к адсорбенту; при адсорбции из бензола (неполярный растворитель) на полярном адсорбенте – силикагеле – ориентация молекул кислоты будет обратной (рис. 25).



Рис. 25. Ориентация молекул ПАВ на поверхности адсорбента

## 5.4.Обменная адсорбция

Адсорбция из водных растворов электролитов происходит, как правило, таким образом, что на твердом адсорбента из раствора адсорбируются преимущественно ионы одного вида. Преимущественная адсорбция из раствора или аниона, или катиона определяется природой адсорбента и ионов. Механизм адсорбции ионов из растворов электролитов может быть различным; выделяют обменную и специфическую адсорбцию ионов.

Обменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой, при котором твердая фаза поглощает из раствора ионы какого-либо знака (катионы либо анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака. Обменная адсорбция всегда специфична, т.е. для данного адсорбента к обмену способны только определенные ионы; обменная адсорбция обычно необратима.

При специфической адсорбции адсорбция на поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Это приводит к тому, что вблизи поверхности под действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой. Взаимодействие концентрирующихся на поверхности зарядов приводит к понижению поверхностной энергии системы. Для случая специфической адсорбции электролита Песковым и Фаянсом было сформулировано следующее эмпирическое правило: на поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, который способен достраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение.

Для твердых адсорбентов теорию адсорбции разработал Лэнгмюр. Он предположил, что:

- 1) адсорбционные силы действуют на малых расстояниях;
- 2) адсорбционной активностью обладает не вся поверхность адсорбента, а только некие поверхностные структуры, так называемые центры адсорбции;
- 3) молекулы, адсорбированные на центрах адсорбции, не перемещаются по поверхности и не взаимодействуют друг с другом;
- 4) каждый центр адсорбции способен принять только одну молекулу.

Исходя из этих предпосылок Лэнгмюр рассмотрел равновесие сорбция–десорбция и показал, что  $\Gamma = \Gamma_{\infty} K c / (1 + Kc)$ , где  $K$  – константа равновесия адсорбции. В случае адсорбции газов концентрацию  $c$  надо заменить на давление  $P$ . Величина  $K$  зависит от сродства адсорбата и адсорбента и, как и

любая константа равновесия, зависит от температуры (с ростом  $T$  она уменьшается). Это уравнение носит название уравнения изотермы Лэнгмюра. Оно применимо ко всем адсорбентам с гладкой поверхностью (и жидким, и твердым), где верны предположения, сформулированные Лэнгмюром.

Иные закономерности наблюдаются для пористых адсорбентов. Здесь велика роль капиллярной конденсации, да и сама величина адсорбции измеряется поглощением  $x$  молей (или граммов) вещества навеской  $m$  пористого адсорбента, а не поверхностью. Такую объемную адсорбцию обозначают буквой  $A$ . Изотерма адсорбции пористым адсорбентом описывается эмпирическим уравнением Бедекера–Фрейндлиха

$$A = x/m = K C^{1/n},$$

где  $K$  и  $n$  – константы. Константа  $K$  изменяется в широких пределах. Она зависит от природы адсорбента и адсорбата, температуры. Величина  $1/n$  – адсорбиционный показатель, его значения обычно лежат в пределах  $0,1-1$ . С ростом температуры обе константы  $K$  и  $n$  уменьшаются.

Изотерма Фрейндлиха применима для описания адсорбции при концентрациях, далеких от насыщения адсорбционного слоя.

Изотерма Бедекера–Фрейндлиха содержит эмпирические константы, значение которых можно определить только экспериментальным путем.

Изотерма Лэнгмюра более физична, но и в ней содержится константа равновесия адсорбции, которую затруднительно независимо определить, поэтому обе эти изотермы, в отличие от изотермы Гиббса, следует скорее рассматривать как эмпирические соотношения, чем как физические законы адсорбции.

Сильные электролиты в отличие от недиссоциирующих и слабо диссоциирующих соединений адсорбируются в виде ионов. Адсорбция ионов в большинстве случаев происходит под действием химических сил, а не вандер-ваальсовых, поэтому является более сложным процессом, чем молекулярная адсорбция. Ионная адсорбция может протекать по двум основным механизмам:

- 1) как ионообменная адсорбция;
- 2) как избирательная адсорбция ионов на кристаллах.

И в том, и в другом случае адсорбция ионов связана с образованием заряженной поверхности и формированием вокруг нее двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердой и жидкой фаз. Путь образования ДЭС зависит от начального соотношения химических потенциалов ионов в твердой и жидкой фазах. Если значение химического потенциала иона на поверхности адсорбента меньше, чем в растворе (когда ион крепко связан с поверхностью), то для части ионов выгоднее перейти из раствора на поверхность кристалла, достроить его, чем оставаться в растворе. Для этого надо

сбросить гидратную оболочку, т. е., при этом происходит дегидратация ионов в растворе и адсорбция их на поверхности кристалла. Поскольку ионы являются заряженными частицами, их перенос сопровождается возникновением электрического потенциала на твердой поверхности. Равновесие наступает при определенной величине этого потенциала, препятствующего дальнейшему отложению ионов на поверхности раздела фаз. Система достигает равновесия при равенстве электрохимических потенциалов, включающих электрическую составляющую энергии (произведение заряда на потенциал). При этом процессе фазы заряжаются разноименно, что и приводит к образованию двойного электрического слоя. Двойной слой состоит из потенциалопределяющих (или потенциалобразующих) ионов, связанных с решеткой кристалла химическими силами остаточных валентностей, и из противоионов, расположенных в жидкой фазе вблизи твердой поверхности и удерживаемых силами электростатического притяжения, а также отчасти при малых расстояниях от поверхности – молекулярными силами Ван-дер-Ваальса. Поскольку потенциалопределяющие ионы достраивают кристаллическую решетку, то по природе они должны быть теми же, что и ионы кристалла, либо их «близкими родственниками», образующими с ионами кристалла изоморфные системы. Поэтому адсорбция потенциалопределяющих ионов избирательная. Противоионами могут быть любые по природе ионы, но обязательно другого знака заряда, чем потенциалопределяющие.

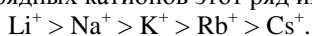
Избирательная адсорбция – это процесс фиксации на поверхности ионов определенного типа, имеющих высокое химическое сродство к веществу твердой фазы. При этом ионы противоположного заряда полностью остаются в растворе. Избирательную адсорбцию следует считать хемосорбцией, поскольку она происходит под действием валентных сил и скорость ее с повышением температуры в большинстве случаев возрастает (активированная адсорбция). Закономерности избирательной адсорбции можно показать на примере реакции образования труднорастворимого соединения при различном соотношении исходных реагентов.

Избирательная адсорбция подчиняется правилу Фаянса–Пескова:– на поверхности кристалла из раствора в первую очередь адсорбируются ионы, входящие в состав кристалла и способные достроить его кристаллическую решетку, либо ионы, образующие с ионами кристалла труднорастворимое соединение. Из этого правила имеются некоторые исключения. Крупные неорганические ионы с жесткой электронной структурой ( $\text{CrO}_4^{2-}$  или аналогичные) не могут адсорбироваться на кристаллах даже при условии образования нерастворимых соединений. Дело в том, что такие ионы перекрывают на поверхности кристалла большую площадь, включающую заряды как противоположного, так и одноименного знака. При этом возникают силы электростатического отталкивания, не позволяющие большому иону вплотную при-

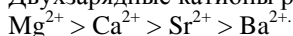
близиться и адсорбироваться на кристалле. Все это говорит об ограниченности правила Фаянса–Пескова, в котором, строго говоря, верна только первая часть.

Вообще способность ионов к адсорбции существенно зависит от их природы. Увеличение заряда иона усиливает его адсорбционные свойства, поэтому многозарядные ионы адсорбируются лучше, чем однозарядные. При одинаковом заряде ионов на адсорбцию влияют их масса и радиус. С увеличением атомной массы и радиуса ионов адсорбция увеличивается. Это объясняется тем, что ионы большого радиуса сильнее поляризуются и притягиваются к полярной поверхности адсорбента. Кроме того, с ростом радиуса иона уменьшается поверхностная плотность его заряда, соответственно уменьшается его гидратация и образуется более тонкая гидратная оболочка, которая в меньшей степени препятствует адсорбции.

Катионы и анионы одинакового заряда можно расположить в так называемые лиотропные ряды в порядке уменьшения их сродства к воде. Для однозарядных катионов этот ряд имеет вид:

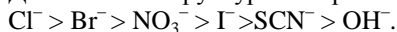


Двухзарядные катионы располагаются в следующем порядке:



Видно, что эти ряды совпадают с расположением элементов в столбцах таблицы Менделеева.

Для анионов структура лиотропного ряда не столь проста:



Но в любом случае адсорбционная способность ионов меняется обратно пропорционально их степени гидратации. Ионнообменная адсорбция состоит в том, что практически нерастворимый адсорбент способен отдавать свои ионы с поверхности (как бы растворяясь) и поглощать из раствора другие катионы или анионы. Обмен частиц между фазами происходит под влиянием разности их химических потенциалов в жидкой и твердой фазах. Очевидно, что в обмене ионов между адсорбентом и раствором могут участвовать только подвижные противоионы ДЭС. Таким образом, ионный обмен является вторичной адсорбцией, проявляющейся при наличии двойного электрического слоя. Обмен ионов между внешней обкладкой ДЭС и раствором происходит постоянно под действием теплового движения; при этом обмениваются ионы как одного вида (например,  $\text{K}^+$  на  $\text{K}^+$ ), так и ионы разной природы, но с тем же знаком заряда. Ионнообменная адсорбция неспецифична и в значительной мере зависит от природы твердой фазы и адсорбируемых электролитов.

Сорбенты, способные к обмену ионов, называют ионообменниками или ионитами. Иониты могут иметь кислотный, основной или амфотерный характер. Вещества кислотного типа обмениваются с раствором катионами и

носят название катионитов. Основные иониты – аниониты – отдают в раствор анионы, на место которых становятся анионы из раствора. Амфотерные иониты содержат и катионные, и анионные обмениваемые группы. Эти иониты могут сорбировать одновременно катионы и анионы. Свойствами кислых сорбентов обладают алюмосиликаты, силикагель, целлюлоза и многие другие вещества. К основным сорбентам относятся, например, гидроксиды алюминия, железа.

## 6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ

### 6.1. Удельная и эквивалентная электропроводность

Сольватированные ионы в растворе находятся в непрерывном хаотическом движении. При приложении к такому раствору электрического поля появляется упорядоченное движение ионов к противоположно заряженным электродам. Возникает электрический ток, который, в отличие от металлов, где заряд переносится электронами, обеспечивается переносом зарядов как положительно заряженными частицами (катионами), так и отрицательно заряженными анионами. Раствор обладает ионной проводимостью и поэтому относится к проводникам второго рода.

Способность раствора проводить электрический ток характеризуют удельной и эквивалентной электропроводностью. Удельная электропроводность ( $\chi$ ) – это электропроводность  $1 \text{ м}^3$  раствора, помещенного между двумя параллельными электродами площадью  $1 \text{ м}^2$  на расстоянии  $1 \text{ м}$ . Эквивалентная электропроводность ( $\lambda$ ) – это электропроводность раствора, содержащего одну молярную массу эквивалента ( $1 \text{ кг-экв}$ ) и помещенного между одинаковыми электродами, расположенными на расстоянии  $1 \text{ м}$ . Удельная электропроводность пропорциональна силе токов, создаваемых при данных условиях движением катионов ( $i_K$ ) и анионов ( $i_A$ ). Эти токи, в свою очередь, пропорциональны скорости ионов ( $U_K$  и  $U_A$ ):  $i_K = \alpha \cdot c \cdot F \cdot U_K$  и  $i_A = \alpha \cdot c \cdot F \cdot U_A$ .

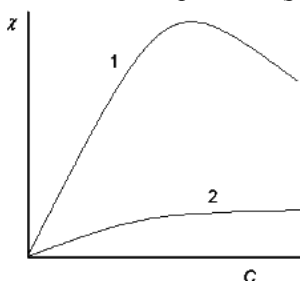
Тогда  $\chi = \alpha \cdot c \cdot F \cdot (U_K + U_A) = \alpha \cdot c \cdot (l_K + l_A)$ , где  $l_K$  и  $l_A$  – подвижности катиона и аниона. Подвижность иона  $l = F \cdot U$  пропорциональна скорости его движения и зависит от природы иона, а также от температуры и концентрации раствора. В бесконечно разбавленном растворе ионы не взаимодействуют и подвижность становится величиной постоянной, зависящей только от природы иона и температуры.

В стандартных условиях подвижность – табличная величина. Она измеряется в  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$  или  $\text{См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$ , где  $\text{См} = \text{Ом}^{-1}$  - Сименс. Значения подвижностей наиболее распространенных ионов приведены в табл. 6. 1.

**Т а б л и ц а 6.1. Предельные значения подвижности ионов при 298 К (Ом<sup>-1</sup>.м<sup>2</sup>/моль)**

Катионы	$l_K$	Анионы	$l_A$
Ag <sup>+</sup>	6,91	Br <sup>-</sup>	7,81
1/3Al <sup>3+</sup>	6,30	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	4,09
1/2Ba <sup>2+</sup>	6,36	1/2CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6,93
1/2Ca <sup>2+</sup>	5,95	1/2C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,36
1/2Co <sup>2+</sup>	5,28	Cl <sup>-</sup>	7,63
1/2Cu <sup>2+</sup>	5,66	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,45
H <sup>+</sup>	35,00	HCOO <sup>-</sup>	5,40
K <sup>+</sup>	7,35	HS <sup>-</sup>	6,50
Na <sup>+</sup>	5,03	I <sup>-</sup>	7,88
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	7,35	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7,14
1/2Ni <sup>2+</sup>	5,40	OH <sup>-</sup>	19,90
1/2Zn <sup>2+</sup>	5,66	1/2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7,98

Из табл. 6.1 видно, что основная часть ионов имеет близкие значения  $l$ , только ионы водорода (точнее – ион гидроксония H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) и гидроксила обладают аномально высокой подвижностью. Связано это с тем, что все остальные ионы перемещаются путем обычной миграции, тогда как эти два иона – с помощью эстафетного механизма H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>O + H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> OH<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O → H<sub>2</sub>O + OH<sup>-</sup> Такой механизм миграции оказывается гораздо более эффективным, так как ионы перемещаются не сами по себе вместе с гидратной оболочкой, а передают по эстафете лишь свой заряд. Эстафетный механизм движения связан с разрывом связей. Ковалентная связь в молекуле воды много прочнее связи в ионе гидроксония, поэтому подвижность гидроксила существенно ниже. Удельная электропроводность зависит от концентрации как для сильных, так и для слабых электролитов (рис. 6.1).



**Рис. 6.1. Зависимость удельной электропроводности  $\chi$  от концентрации для растворов сильного (1) и слабого (2) электролита**

Как для сильного, так и для слабого электролита в разбавленных растворах электропроводность с ростом концентрации повышается. В разбавлен-

ных растворах  $l_K$  и  $l_A$  от концентрации не зависит,  $\alpha$  – постоянна и рост электропроводности обусловлен только ростом концентрации ионов. Для сильного электролита  $\alpha \approx 1$  при всех концентрациях раствора. Для него при более высоких  $c$  ионов становится в растворе много, их концентрация возрастает и они начинают взаимодействовать, образовывать, как говорят, ионную атмосферу. Электростатическое притяжение ионов приводит к тому, что уменьшается их подвижность. Причем, уменьшение подвижности с ростом концентрации происходит достаточно круто, что приводит к резкому падению электропроводности раствора сильного электролита при больших концентрациях (рис. 6.1, кривая 1).

Для слабого электролита повышение концентрации приводит к ослаблению зависимости  $\chi$  от  $c$ . При максимальных концентрациях эта зависимость исчезает, значение  $\chi$  практически достигает предела. Ионов в концентрированных слабых электролитах мало, электростатическое взаимодействие не существенно, подвижность постоянна. Но здесь с ростом  $c$  уменьшается степень диссоциации  $\alpha = (K_D / c)^{1/2}$ , что и приводит к такой зависимости  $\chi$  от  $c$ .

Анализ изотерм позволяет сделать следующие выводы:

Удельная электрическая проводимость максимальна у растворов сильных кислот и несколько меньше у растворов сильных оснований, что объясняется полной диссоциацией этих электролитов и высокой подвижностью ионов  $H_3O^+$  и  $OH^-$ .

Наименьшие значения во всем интервале концентраций имеет удельная электрическая проводимость растворов слабых электролитов ( $CH_3COOH$ ) в связи с низкой концентрацией ионов в их растворах.

Удельная электрическая проводимость растёт с концентрацией до некоторых максимальных значений, что отвечает увеличению количества ионов в единице объема раствора. Достигнув максимума, удельная электрическая проводимость начинает снижаться, несмотря на рост концентрации электролита. Подобный характер зависимости  $\chi = f(c)$  связан у сильных электролитов с уменьшением подвижности ионов из-за возрастающего по мере увеличения концентрации раствора межионного взаимодействия, а у слабых электролитов - со снижением степени электролитической диссоциации, а значит, с уменьшением количества ионов.

При снижении концентрации электролита до очень малых значений (при  $c \rightarrow 0$ ) удельная электрическая проводимость растворов электролитов стремится к удельной электрической проводимости чистой воды ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$  См/м).

Увеличение температуры повышает удельную электрическую проводимость, так как возрастают подвижность ионов и степень электролитической диссоциации слабого электролита.

## 6.2. Молярная электрическая проводимость

Для объяснения процессов, происходящих в растворах и обусловленных свойствами растворенного вещества, вместо удельной электрической проводимости часто используют молярную электрическую проводимость (эквивалентная электропроводность), обозначаемую символом  $\lambda$ .

Молярная электрическая проводимость электролита ( $\lambda$ ) равна удельной электрической проводимости его раствора с концентрацией 1 моль/м<sup>3</sup>.

Между значениями удельной и молярной электрической проводимости существует соотношение:  $\lambda = \chi / c$ , где  $\chi$  – удельная электрическая проводимость, См/м;  $c$  – концентрация электролита в растворе, моль/м<sup>3</sup>. Молярная электрическая проводимость в СИ выражается в См · м<sup>2</sup>/моль. Поскольку в аналитической практике молярная концентрация  $c$  выражается в моль/л (1 моль/л = 10<sup>3</sup> моль/м<sup>3</sup>), то  $\lambda = \chi / c = \chi / 1000c$  (См · м<sup>2</sup>/моль). Влияние концентрации на величину молярной электрической проводимости наиболее четко проявляется, если построить зависимость ее от разбавления, т. е. от величины  $1/c$ , характеризующей объем раствора, содержащий 1 моль электролита. Как видно из рис. 26, значение молярной электрической проводимости любого электролита при разбавлении раствора (при  $c \rightarrow 0$ ) увеличивается, стремясь к постоянной и специфической для каждого электролита величине, называемой предельной молярной электрической проводимостью и обозначаемой  $\lambda^\circ$ .

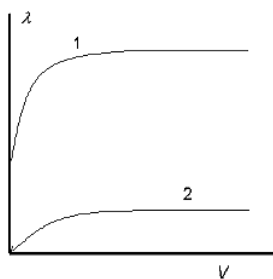


Рис. 26. Зависимость молярной электрической проводимости  $\lambda$  от разбавления для растворов сильного (1) и слабого (2) электролита

*Предельной молярной электрической проводимостью электролита ( $\lambda^\circ$ )* называется значение молярной электрической проводимости его бесконечно разбавленного раствора.

Увеличение  $\lambda$  при  $c \rightarrow 0$  связано у слабых электролитов с ростом степени диссоциации при разбавлении раствора ( $\alpha \rightarrow 1$  при  $c \rightarrow 0$ ), т. е. связано с увеличением количества ионов, образуемых 1 моль электролита при данной температуре. Так как даже при очень большом разбавлении полная диссоци-

ация слабого электролита не достигается, то экспериментально значения  $\lambda^\circ$  для слабого электролита не могут быть измерены. Значения этих величин находят расчетными методами.

У сильных электролитов при бесконечном разбавлении уменьшается межйонное взаимодействие, подвижность ионов достигает предельных значений  $u^\circ$ , поэтому молярная электрическая проводимость перестает зависеть от концентрации и становится постоянной величиной. Практически это наблюдается уже при концентрациях  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль/л, что позволяет определять значения  $\lambda^\circ$  сильных электролитов экспериментально (рис.27).

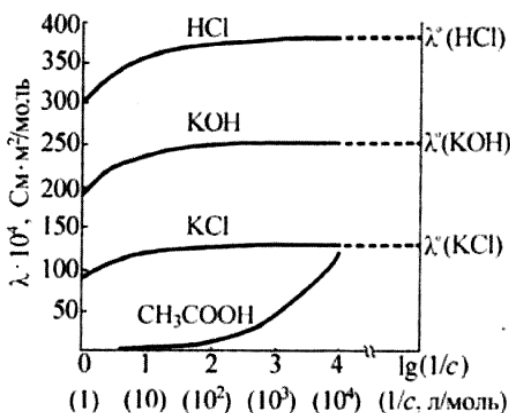


Рис. 27. Зависимость молярной электрической проводимости от разбавления

Молярная электрическая проводимость при данном разбавлении  $\lambda$  всегда меньше значения предельной молярной электрической проводимости  $\lambda^\circ$ . Отношение  $\lambda/\lambda^\circ$  характеризует:

для слабого электролита – степень его диссоциации при данной концентрации раствора  $\alpha = \lambda/\lambda^\circ$ ;

для сильного электролита – коэффициент электрической проводимости при данной концентрации  $f_{эл} = \lambda/\lambda^\circ$ .

коэффициент электрической проводимости характеризует межйонные и ион-дипольные взаимодействия в растворе. При разбавлении  $f_{эл} \rightarrow 1$

*При бесконечном разбавлении каждый сорт ионов, присутствующих в растворе, переносит электричество независимо от других ионов и вносит в суммарную электрическую проводимость раствора определенный и постоянный вклад, пропорциональный заряду, подвижности и концентрации ионов. В соответствии с этим вводится понятие о предельной молярной электрической проводимости ионов – катионной  $\lambda^\circ_+$  и анионной  $\lambda^\circ_-$ .*

Предельной молярной электрической проводимостью иона называется количество электричества, переносимое 1 моль ионов данного сорта в беско-

нечно разбавленном растворе в однородном электрическом поле напряженностью 1В/м через поперечное сечение раствора площадью 1 м<sup>2</sup> за 1 секунду.

Предельную молярную электрическую проводимость иона можно рассчитать по формуле:

$$\lambda^{\circ}_{\pm} = u^{\circ} z q_e N_A = u^{\circ}_{\pm} |z| F = 96\,500 u^{\circ}_{\pm} z$$

где  $u^{\circ}$  – предельная подвижность иона, м<sup>2</sup>/(В · с);  $z$  – заряд иона;  $q_e = 1,6 \cdot 10^{-19}$  Кл – величина элементарного заряда;  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро;  $F = 96\,500$  Кл/моль – число Фарадея. Значения  $u^{\circ}_{\pm}$  и  $\lambda^{\circ}_{\pm}$  для ионов, входящих в состав биологических систем приведены в справочнике.

Значения предельной молярной электрической проводимости ионов позволяют рассчитать предельную молярную электрическую проводимость данного электролита на основании закона Кольрауша

Предельная молярная электрическая проводимость данного электролита равна сумме предельных молярных проводимостей ионов, входящих в его состав.

В общем виде применительно к электролиту типа  $K_t n A_n m$ , диссоциирующему по уравнению



закон Кольрауша записывается так:

$$\lambda^{\circ}(K_t n A_n m) = n \lambda^{\circ}_{+}(K_t^{m+}) + m \lambda^{\circ}_{-}(A_n^{-})$$

где  $n$  и  $m$  – формульные индексы;  $\lambda^{\circ}_{+}(K_t^{m+})$  и  $\lambda^{\circ}_{-}(A_n^{-})$  – предельные ионные проводимости катиона и аниона соответственно.

На основе экспериментально определенной величины  $\lambda$  для исследуемого раствора и величины  $\lambda^{\circ}$ , вычисленной для соответствующего электролита по закону Кольрауша, можно рассчитать:

степень диссоциации слабого электролита в растворе  $\alpha = \lambda/\lambda^{\circ}$ ;

константу его диссоциации  $K - \alpha^2/(1 - \alpha) = c(\lambda/\lambda^{\circ})^2/(1 - \lambda/\lambda^{\circ})$ ;

коэффициент электрической проводимости сильного электролита в растворе  $f_{эл} = \lambda/\lambda^{\circ}$ .

Зависимость электрической проводимости от природы электролита и его концентрации позволяет использовать это свойство для изучения поведения электролитов в растворах, для исследования механизмов реакций, протекающих с участием электролитов, для количественного определения ряда веществ. Введение электродов в анализируемые системы позволяет вести непрерывный контроль за ходом многих процессов, в том числе и биохимических.

Кондуктометрией называется метод анализа, основанный на определении электрической проводимости жидких сред.

Кондуктометрическое титрование – это метод физико-химического анализа растворов, основанный на измерении электропроводности исследуемого раствора при добавлении к нему титранта. В исследуемом растворе могут

протекать разнообразные химические реакции (реакции нейтрализации, осаждения, замещения, окисления-восстановления, комплексообразования и др.). Кондуктометрическое титрование применяют для анализа водных и неводных растворов, физиологических и биологических жидкостей, окрашенных растворов, растворов с малой концентрацией или растворов, содержащих несколько растворенных веществ. Измеряемой величиной является удельная электропроводность – величина, отражающая состав и свойства раствора. В результате протекающих при титровании реакций изменяется состав раствора. Ионы с одной подвижностью заменяются на ионы с другой подвижностью, что вызывает изменение удельной электропроводности. Кондуктометрическое титрование складывается из трех основных действий:

- 1) измерения удельной электропроводности титруемого раствора при добавлении к нему отмеренного количества рабочего раствора – титранта; построения по этим данным графической зависимости удельной электропроводности (ось ординат) от объема раствора титранта (ось абсцисс);
- 3) установления точки эквивалентности по скачкообразному изменению характера кривой титрования (резкое изменение наклона).

Можно строить график зависимости сопротивления  $R$  от объема титранта. Сопротивление  $R$  меняется при титровании в обратном порядке по отношению к электропроводности, линии будут кривыми, но абсцисса точки, отвечающей моменту эквивалентности, остается на том же месте.

## 7. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

### 7.1. Электрические потенциалы на фазовых границах

При соприкосновении проводника первого рода (электрода) с полярным растворителем (водой) либо раствором электролита на границе электрод – жидкость возникает двойной электрический слой (ДЭС). В качестве примера рассмотрим медный электрод, погруженный в воду либо в раствор сульфата меди.

При погружении медного электрода в воду часть ионов меди, находящихся в узлах кристаллической решетки, в результате взаимодействия с диполями воды будет переходить в раствор. Возникающий при этом на электроде отрицательный заряд будет удерживать перешедшие в раствор ионы в приэлектродном пространстве – образуется двойной электрический слой (рис. 28а)

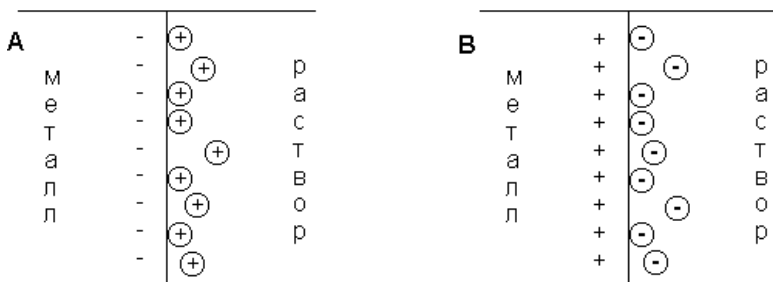


Рис. 28. Схема двойного электрического слоя на границе электрод-раствор

Отрицательный заряд на электроде будет препятствовать дальнейшему переходу ионов меди в раствор, и через некоторое время установится динамическое равновесие, которое можно однозначно охарактеризовать потенциалом электрического поля ДЭС  $\Phi$ , зависящего от заряда на электроде, или некоторой равновесной концентрации ионов в приэлектродном слое  $C_0$ . При погружении медного электрода в раствор  $\text{CuSO}_4$ , содержащий ионы меди в концентрации  $C$  возможны три случая:

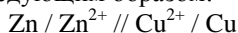
1.  $C < C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое меньше равновесной, начнется переход ионов из электрода в раствор; электрод заряжается отрицательно, в поверхностном слое раствора катионов будет больше, чем анионов (рис. 28. а).

2.  $C > C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое больше равновесной, начнется переход ионов из раствора в электрод; на электроде возникает положительный заряд и в поверхностном слое преобладают анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 28. b).

3.  $C = C_0$ . Поскольку концентрация ионов меди в поверхностном слое равна равновесной (такие растворы называют нулевыми), заряд на электроде не возникает, двойной электрический слой не образуется.

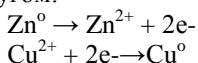
## 7.2. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента

Рассмотрим простейший гальванический элемент Даниэля – Якоби, состоящий из двух полуэлементов – цинковой и медной пластин, помещенных в растворы сульфатов цинка и меди соответственно, которые соединены между собой посредством электролитического ключа – например, полоски бумаги, смоченной раствором какого-либо электролита. Схематически данный элемент изображается следующим образом:



На поверхности каждого из электродов имеет место динамическое равновесие перехода ионов металла из электрода в раствор и обратно, характеризу-

емое потенциалом ДЭС (зарядом на электроде  $q$ ). Если соединить медный и цинковый электроды металлическим проводником, немедленно произойдет перераспределение зарядов – электроны начнут перемещаться с электрода с более отрицательным зарядом (в нашем случае – цинкового) на электрод с более положительным зарядом (медный), т.е. в проводнике возникнет электрический ток. Изменение величины заряда каждого из электродов нарушает равновесие – на цинковом электроде начнется процесс перехода ионов из электрода в раствор (окисление металла), на медном – из раствора в электрод (восстановление металла); при этом протекание процесса на одном электроде обуславливает одновременное протекание противоположного процесса на другом:



Электрод, на котором при работе гальванического элемента протекает процесс окисления, называется анодом, электрод, на котором идет процесс восстановления – катодом. При схематическом изображении гальванических элементов слева записывают анод, справа – катод (стандартный водородный электрод всегда записывают слева). Суммарный окислительно-восстановительный процесс, происходящий в гальваническом элементе, выражается следующим уравнением:  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^0 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{Zn}^{2+}$

Т.о., гальванический элемент можно определить как прибор для преобразования химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую за счет пространственного разделения процессов окисления и восстановления. Работа, которую может совершить электрический ток, вырабатываемый гальваническим элементом, определяется разностью электрических потенциалов между электродами (называемой обычно просто разностью потенциалов)  $\Delta\Phi$  и количеством прошедшего по цепи электричества. Работа тока гальванического элемента (и, следовательно, разность потенциалов), будет максимальна при его обратимой работе, когда процессы на электродах протекают бесконечно медленно и сила тока в цепи бесконечно мала. Максимальная разность потенциалов, возникающая при обратимой работе гальванического элемента, есть электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента.

### 7.3. Электродный потенциал. Уравнение Нернста

ЭДС гальванического элемента  $E$  удобно представлять в виде разности некоторых величин, характеризующих каждый из электродов – электродных потенциалов; однако для точного определения этих величин необходима точка отсчета – точно известный электродный потенциал какого-либо электрода. Электродным потенциалом электрода  $e_0$  называется ЭДС элемен-

та, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода (см. ниже), электродный потенциал которого принят равным нулю. При этом знак электродного потенциала считают положительным, если в таком гальваническом элементе испытуемый электрод является катодом, и отрицательным, если испытуемый электрод является анодом. Необходимо отметить, что иногда электродный потенциал определяют как "разность потенциалов на границе электрод – раствор", т.е. считают его тождественным потенциалу ДЭС, что не вполне правильно (хотя эти величины взаимосвязаны).

Величина электродного потенциала металлического электрода зависит от температуры и активности (концентрации) иона металла в растворе, в который опущен электрод; математически эта зависимость выражается уравнением Нернста (здесь  $F$  – постоянная Фарадея,  $z$  – заряд иона):

$$\epsilon = \epsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \approx \epsilon^{\circ}_M + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

В уравнении Нернста  $\epsilon^{\circ}$  – стандартный электродный потенциал, равный потенциалу электрода при активности иона металла, равной 1 моль/л. Стандартные электродные потенциалы электродов в водных растворах составляют ряд напряжений. Величина  $\epsilon^{\circ}$  есть мера способности окисленной формы элемента или иона принимать электроны, т.е. восстанавливаться. Иногда различием между концентрацией и активностью иона в растворе пренебрегают, и в уравнении Нернста под знаком логарифма фигурирует концентрация ионов в растворе. Величина электродного потенциала определяет направление процесса, протекающего на электроде при работе гальванического элемента. На полуэлементе, электродный потенциал которого имеет большее (иногда говорят – более положительное) значение, будет протекать процесс восстановления, т.е. данный электрод будет являться катодом.

Рассмотрим расчёт ЭДС элемента Даниэля – Якоби с помощью уравнения Нернста. ЭДС всегда является положительной величиной и равна разности электродных потенциалов катода и анода:

$$\begin{aligned} E &= \epsilon_{Cu} - \epsilon_{Zn} & \epsilon_{Cu} &= \epsilon^{\circ}_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}] \\ \epsilon_{Zn} &= \epsilon^{\circ}_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}] \\ E &= \epsilon^{\circ}_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln [Cu^{2+}] - \epsilon^{\circ}_{Zn} - \frac{RT}{2F} \ln [Zn^{2+}] \\ E &= \epsilon^{\circ}_{Cu} - \epsilon^{\circ}_{Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]} \end{aligned}$$

Как видно из уравнения, ЭДС элемента Даниэля – Якоби зависит от концентрации (точнее говоря, активности) ионов меди и цинка; при их равных концентрациях ЭДС элемента будет равна разности стандартных электродных потенциалов:

$$E = \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{Zn}}$$

Анализируя уравнение, можно определить предел необратимой работы гальванического элемента. Поскольку на аноде идет процесс окисления цинка, концентрация ионов цинка при необратимой работе гальванического элемента постоянно увеличивается; концентрация ионов меди, напротив, уменьшается. Отношение концентраций ионов меди и цинка постоянно уменьшается и логарифм этого отношения при  $[\text{Cu}^{2+}] < [\text{Zn}^{2+}]$  становится отрицательным. Т.о., разность потенциалов при необратимой работе гальванического элемента непрерывно уменьшается; при  $E = 0$  (т.е.  $\varepsilon_{\text{к}} = \varepsilon_{\text{а}}$ ) гальванический элемент не может совершать работу (необратимая работа гальванического элемента может прекратиться также и в результате полного растворения цинкового анода).

Уравнение объясняет также и работоспособность т.н. концентрационных цепей – гальванических элементов, состоящих из двух одинаковых металлических электродов, опущенных в растворы соли этого металла с различными активностями  $a_1 > a_2$ . Катодом в этом случае будет являться электрод с большей концентрацией, т.к. стандартные электродные потенциалы обоих электродов равны; для ЭДС концентрационного гальванического элемента получаем:

$$E = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Единственным результатом работы концентрационного элемента является перенос ионов металла из более концентрированного раствора в менее концентрированный. Т.о., работа электрического тока в концентрационном гальваническом элементе – это работа диффузионного процесса, который проводится обратимо в результате пространственного разделения его на два противоположных по направлению обратимых электродных процесса.

#### 7.4. Классификация электродов

По типу электродной реакции все электроды можно разделить на две группы.

**Электроды первого рода.** К электродам первого рода относятся электроды, состоящие из металлической пластинки, погруженной в раствор соли того же металла. При обратимой работе элемента, в который включен электрод, на металлической пластинке идет процесс перехода катионов из метал-

ла в раствор либо из раствора в металл. Т.о., электроды первого рода обратимы по катиону и их потенциал связан уравнением Нернста с концентрацией катиона (к электродам первого рода относят также и водородный электрод).

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ}_{\text{M}} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{M}^{z+}} \approx \varepsilon^{\circ}_{\text{M}} + \frac{RT}{zF} \ln [M^{z+}]$$

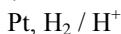
*Электроды второго рода.* Электродами второго рода являются электроды, в которых металл покрыт малорастворимой солью этого металла и находится в растворе, содержащем другую растворимую соль с тем же анионом. Электроды этого типа обратимы относительно аниона и зависимость их электродного потенциала от температуры и концентрации аниона может быть записана в следующем виде:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln [A^{z-}]$$

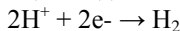
#### Электроды сравнения

Для определения электродного потенциала элемента необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из испытуемого электрода и электрода с точно известным потенциалом – электрода сравнения. В качестве примеров рассмотрим водородный, каломельный и хлорсеребряный электроды.

Водородный электрод представляет собой платиновую пластинку, омываемую газообразным водородом, погруженную в раствор, содержащий ионы водорода. Адсорбируемый платиной водород находится в равновесии с газообразным водородом; схематически электрод изображают следующим образом:



Электрохимическое равновесие на электроде можно рассматривать в следующем виде:

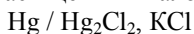


Потенциал водородного электрода зависит от активности ионов  $\text{H}^+$  в растворе и давления водорода; потенциал стандартного водородного электрода (с активностью ионов  $\text{H}^+$  1 моль/л и давлением водорода 101,3 кПа) принят равным нулю. Поэтому для электродного потенциала нестандартного водородного электрода можно записать:

$$\varepsilon_{\text{H}} = \frac{RT}{F} \ln [\text{H}^+] + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{H}_2}$$

*Каломельный электрод.* Работа с водородным электродом довольно неудобна, поэтому в качестве электрода сравнения часто используется более простой в обращении каломельный электрод, величина электродного потенциала которого относительно стандартного водородного электрода точно

известна и зависит только от температуры. Каломельный электрод состоит из ртутного электрода, помещенного в раствор KCl определенной концентрации и насыщенный каломелью  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ :



Каломельный электрод обратим относительно анионов хлора и уравнение Нернста для него имеет вид:

$$\varepsilon_{\text{кпм}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{кпм}} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$$

*Хлорсеребряный электрод.* В качестве электрода сравнения используют также другой электрод второго рода – хлорсеребряный, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра и помещенную в раствор хлорида калия. Хлорсеребряный электрод также обратим относительно анионов хлора:



Величина потенциала хлорсеребряного электрода зависит от активности ионов хлора; данная зависимость имеет следующий вид:

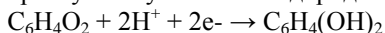
$$\varepsilon_{\text{хс}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{хс}} - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$$

Чаще всего в качестве электрода сравнения используется насыщенный хлорсеребряный электрод, потенциал которого зависит только от температуры. В отличие от каломельного, он устойчив при повышенных температурах и применим как в водных, так и во многих неводных средах.

#### Индикаторные электроды.

Электроды, обратимые относительно иона водорода, используются на практике для определения активности этих ионов в растворе (и, следовательно, pH раствора) потенциометрическим методом, основанном на определении потенциала электрода в растворе с неизвестным pH и последующим расчетом pH по уравнению Нернста. В качестве индикаторного электрода может использоваться и водородный электрод, однако работа с ним неудобна и на практике чаще применяются хингидронный и стеклянный электроды.

Хингидронный электрод, относящийся к классу окислительно-восстановительных электродов (см. ниже), представляет собой платиновую проволоку, опущенную в сосуд с исследуемым раствором, в который предварительно помещают избыточное количество хингидрона  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  – соединения хинона  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  и гидрохинона  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , способных к взаимопревращению в равновесном окислительно-восстановительном процессе, в котором участвуют ионы водорода:



Хингидронный электрод является т.н. окислительно-восстановительным электродом; зависимость его потенциала от активности ионов водорода имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{\text{ХГ}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{ХГ}} + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = \varepsilon^{\circ}_{\text{сХГ}} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Стеклянный электрод, являющийся наиболее распространенным индикаторным электродом, относится к т.н. ионоселективным или мембранным электродам. В основе работы таких электродов лежат ионообменные реакции, протекающие на границах мембран с растворами электролитов; ионоселективные электроды могут быть обратимы как по катиону, так и по аниону.

Принцип действия мембранного электрода заключается в следующем. Мембрана, селективная по отношению к некоторому иону (т.е. способная обмениваться этим ионом с раствором), разделяет два раствора с различной активностью этого иона. Разность потенциалов, устанавливающаяся между двумя сторонами мембраны, измеряется с помощью двух электродов. При соответствующем составе и строении мембраны её потенциал зависит только от активности иона, по отношению к которому мембрана селективна, по обе стороны мембраны.

Наиболее часто употребляется стеклянный электрод в виде трубки, оканчивающейся тонкостенным стеклянным шариком. Шарик заполняется раствором HCl с определенной активностью ионов водорода; в раствор погружен вспомогательный электрод (обычно хлорсеребряный). Потенциал стеклянного электрода с водородной функцией (т.е. обратимого по отношению к иону H<sup>+</sup>) выражается уравнением

$$\varepsilon_{\text{ст}} = \varepsilon^{\circ}_{\text{ст}} + \frac{RT}{F} \ln[\text{H}^+] = \varepsilon^{\circ}_{\text{ст}} - 2.3 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Необходимо отметить, что стандартный потенциал  $\varepsilon_{\text{ст}}$  для каждого электрода имеет свою величину, которая со временем изменяется; поэтому стеклянный электрод перед каждым измерением pH калибруется по стандартным буферным растворам с точно известным pH.

## 7.5. Окислительно-восстановительные электроды

В отличие от описанных электродных процессов в случае окислительно-восстановительных электродов процессы получения и отдачи электронов атомами или ионами происходят не на поверхности электрода, а только в растворе электролита. Если опустить платиновый (или другой инертный) электрод в раствор, содержащий двух- и трехзарядные ионы железа и соединить этот электрод проводником с другим электродом, то возможно либо восстановление ионов Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup> за счет электронов, полученных от плати-

ны, либо окисление ионов  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  с передачей электронов платине. Сама платина в электродном процессе не участвует, являясь лишь переносчиком электронов. Такой электрод, состоящий из инертного проводника первого рода, помещенного в раствор электролита, содержащего один элемент в различных степенях окисления, называется окислительно-восстановительным или редокс-электродом.

Потенциал окислительно-восстановительного электрода также определяют относительно стандартного водородного электрода:  $\text{Pt}, \text{H}_2 / 2\text{H}^+ // \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} / \text{Pt}$

Зависимость потенциала редокс-электрода  $\epsilon_{\text{RO}}$  от концентрации (активности) окисленной [Ox] и восстановленной форм [Red] для окислительно-восстановительной реакции, в которой не участвуют никакие другие частицы, кроме окислителя и восстановителя, имеет следующий вид (здесь  $n$  – число электронов, участвующих в элементарном акте окислительно-восстановительной реакции):

$$\epsilon_{\text{RO}} = \epsilon_{\text{RO}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Из данного выражения следует уравнение для потенциала металлического электрода (III.40), т.к. активность атомов металла (восстановленной формы) в материале электрода равна единице.

В случае более сложных систем в выражении для окислительно-восстановительного потенциала фигурируют концентрации всех участвующих в реакции соединений, т.е. под окисленной формой следует понимать все соединения в левой части уравнения реакции  $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightarrow \text{Red}$ , а под восстановленной – все соединения в правой части уравнения.

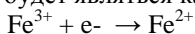
Так, для окислительно-восстановительных реакций, протекающих с участием ионов водорода

$\text{Ox} + n\text{e}^- + m\text{H}^+ \rightarrow \text{Red}$ , уравнение Нернста будет записываться следующим образом:

$$\epsilon_{\text{RO}} = \epsilon_{\text{RO}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}$$

При составлении гальванических элементов с участием редокс-электрода электродная реакция на последнем в зависимости от природы второго электрода может быть либо окислительной, либо восстановительной. Например, если составить гальванический элемент из электрода  $\text{Pt} / \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$  и второго электрода, имеющего более положительный электродный потенциал, то при работе элемента редокс-электрод будет являться анодом, т.е. на нем будет протекать процесс окисления:  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

Если потенциал второго электрода будет меньше, чем потенциал электрода Pt / Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, то на последнем будет протекать реакция восстановления и он будет являться катодом:



Знание величин электродных потенциалов позволяет определить возможность и направление самопроизвольного протекания любой окислительно-восстановительной реакции при одновременном наличии в растворе двух или более окислительно-восстановительных пар. Восстановленная форма любого элемента или иона будет восстанавливать окисленную форму другого элемента или иона, имеющего более положительный электродный потенциал.

## 8. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

### 8.1. Признаки объектов коллоидной химии и количественные характеристики дисперсных систем

Дисциплина, к изучению которой мы приступаем, до настоящего времени не получила общепринятого наименования, но при этом имеет точную дату своего возникновения – 1861г.

Исторически первым было название – «коллоидная химия». Это было связано с тем, что в 1861г. английский химик Томас Грэм (1805-1869), один из основателей и первый президент Лондонского химического общества опубликовал работу, в которой сделал попытку классификации веществ по способности их растворов кристаллизоваться и диффундировать через полупроницаемые мембраны. Все вещества были им разделены на два класса: кристаллоиды (быстро диффундируют и способны к кристаллизации) и коллоиды (не диффундируют и не кристаллизуются). Согласно представлениям Грэма коллоиды, в отличие от кристаллоидов, не дают истинных растворов, имеют повышенную вязкость и неустойчивы во времени. К ним он отнес такие природные вещества как оксиды алюминия, железа, цинка, белки, танин, декстрины, крахмал, агар-агар, казеин и т.д. Большинство из приведенных веществ по своему физическому состоянию напоминают, либо используются для приготовления клеев, а клей по-гречески “**colla**”. Однако, уже в 1869 г. профессор Киевского университета Борщов сформулировал представления о коллоидах не как об особом классе веществ, а как о **состоянии**, присущем многим веществам, в том числе и кристаллоидам. В последствие это положение было подтверждено многими работами и показано, что даже такие кристаллические вещества как поваренная соль и металлы могут быть переведены в коллоидное состояние. Таким образом, термин “коллоид” означает особое состояние вещества, в котором могут находиться практически все из-

вестные тела. Это состояние характеризуется высокой степенью раздробленности (дисперсности) вещества, развитой удельной поверхностью с присутствием ей многочисленными поверхностными явлениями. В связи с этим более современным наименованием дисциплины является «Коллоидная химия». Этой дисциплиной заканчивается изучение общехимических курсов и начинается изучение прикладных, т.к. изучаемые в ней законы и принципы сопровождают биохимические процессы. Поверхностные явления, как правило, происходят самопроизвольно, значит, присущи всем телам, имеющим реальные поверхности. Далее объектами изучения являются системы, в которых хотя бы один компонент находится в дисперсном, т.е. в раздробленном состоянии.

Коллоидная химия – это наука о поверхностных явлениях и физико-химических свойствах дисперсных систем. Представления «коллоидной химии» используются в:

Материаловедении – «нанохимия», порошковая металлургия, механохимия и т.д.

Строительные материалы – бетоны, пенопласты, краски

Экологии – аэрозоли, очистка вод, пыль

Медицина – биологические процессы, механизмы влияния на организм

Метеорология – облака, туманы

Почвоведение – капиллярные эффекты

Косметология, фармацевтика – изготовление средств и лекарств

Пищевая промышленность – изготовление шоколада, майонеза, сладостей, маргарина

Текстильная и бумажная промышленность – качество окрашивания, печатания

Ежегодно изготавливаются миллионы тонн веществ в коллоидном состоянии.

Выделившись из физической химии коллоидная химия во многом вобрала ее терминологию:

Вещество, распределенное в виде отдельных частиц (твердых частиц, капель жидкости, пузырьков газа и т. д.), называется **дисперсной фазой**. **Фаза** – совокупность частей системы тождественных по составу и термодинамическим свойствам.

Вещество, в котором распределена дисперсная фаза – **дисперсионной средой**. Дисперсная фаза нерастворима в дисперсионной среде и отделена от нее поверхностью раздела. Дисперсные системы различаются степенью дробления дисперсной фазы.

Система, в которой одно вещество раздроблено и распределено в массе другого вещества, называется **дисперсной системой**.

Система, состоящая из двух и более фаз, называется гетерогенной. Дисперсные системы всегда гетерогенные (гетерофазные). Граница фаз называется межфазной поверхностью раздела.

Вещество, находящееся в дисперсном состоянии, называется дисперсной фазой.

Среда, в которой распределены частицы дисперсной фазы, называется дисперсионной средой.

Дисперсная система минимум двухфазна (фаза + среда). Отсюда объектом изучения коллоидной химии присущи два основных признака: гетерогенность (качественный признак) и дисперсность (количественный признак). Сюда можно отнести: сыпучие и пористые тела, полимеры, строительные материалы, почвы, сплавы, волокна, биологические ткани (человек – ходячий коллоид), продукты питания, лекарства, косметика, облака, туманы и т.д.

### **Количественные характеристики дисперсных систем**

Степень измельчения (дробления) вещества называется степенью дисперсности.

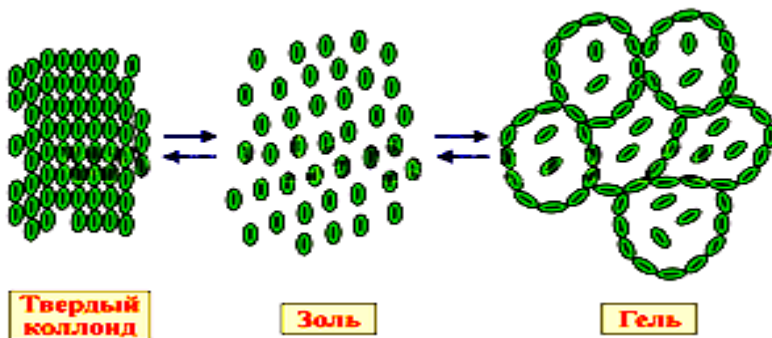
Для характеристики дисперсных систем используют три основных величины:

1. Поперечный размер частиц ( $\phi$ , ребро куба) –  $d$ ;  $[d]=\text{см}, \text{м}$

2. Дисперсность ( $D$ ) – величина, обратная поперечному размеру частиц:  $D=1/d$ ;  $[D]=\text{см}^{-1}, \text{м}^{-1}$

Физический смысл – число частиц, расположенных на длине 1 см или  $1\text{м}^3$ . Физический смысл ( $S_{\text{уд}}$ ) – это межфазная поверхность ( $S_{1,2}$ ), приходящаяся на единицу объема ( $V$ ) или единицу массы ( $m$ ) В зависимости от размера частиц системы могут быть моно- и полидисперсные. Реальные системы – полидисперсные.

### **СТРОЕНИЕ ГЕЛЯ И ЗОЛЯ**



## 8.2. Классификация дисперсных систем

### 1. По степени дисперсности

- Грубодисперсные  $d \geq 10^{-5}$  м (10 мкм) – пыли, пески.
- Микрогетерогенные  $10^{-5} - 10^{-7}$  м – эмульсии, суспензии, пены.
- Коллоидно-дисперсные в жидкой среде (золи)  $10^{-7} - 10^{-9}$  (истинно коллоидные) – гидрозолы, органозолы, аэрозолы
- Молекулярно или ионодисперсные (истинные растворы)  $< 10^{-9}$  м

Частицы зелей невидимы в оптический микроскоп, водные системы прозрачны, фильтруются через обычные фильтры.

Самую большую  $S_{уд}$  имеют коллоидные растворы, в истинных растворах межфазные поверхности отсутствуют. Коллоидные системы реальные как правило полидисперсны.

### 2. По степени взаимодействия между частицами дисперсной фазы

Свободнодисперсные – частицы не связаны, это системы, обладающие текучестью, как обычные жидкости и растворы (коллоидные растворы, взвеси, суспензии)

Связнодисперсные – это структурированные системы, имеющие пространственную сетку, каркас и приобретающие свойства полутвердых тел (гели, пористые тела, аморфные осадки)

- при  $d_{пор} < 2$  нм – микропористые
- 2 – 200 нм – переходные
- $> 200$  нм – макропористые

### 3. По взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой (для жидкой среды)

Системы с интенсивным взаимодействием фазы и среды с образованием, например в жидкостях, на поверхности дисперсной фазы сольватных слоев называются лиофильными (гидрофильными). При слабом взаимодействии дисперсной фазы и дисперсионной среды системы называются лиофобными (гидрофобными).

### 4. По топографическому признаку (учитывается различие в форме частиц)

- ✓ Корпускулярные (частицы малы во всех измерениях)
- ✓ Фибриллярные (волокнистые – частицы малы по двум измерениям)
- ✓ Ламинарные (пленочные – малой является только толщина)

Если минимальные размеры частиц в этих системах близки, то и удельные поверхности их близки

### 5. По агрегатному состоянию

И дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть в трех агрегатных состояниях (твердое, жидкое, газообразное). Комбинируя попарно эти агрегатные состояния можно получить 9 различных состояний.

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условн. обознач.	Примеры
газ	1.газ	г <sub>1</sub> /г <sub>2</sub>	смеси некоторых газов при высоких давлениях
	2.жидкость	ж/г	туманы, облака, аэрозоли
	3.твердое	т/г	дымы, пыль, аэрозоли
жидкость	1.газ	г/ж	пены (пивная, противопожарная, пастила)
	2.жидкость	ж <sub>1</sub> /ж <sub>2</sub>	эмульсии (молоко, нефть, кремы, латекс, майонез)
	3.твердое	т/ж	суспензии, взвеси, пасты, илы, шоколад, какао
твердое	1.газ	г/т	гели, пемза, древесный уголь, пенопласт, пенобетон, силикагель
	2.жидкость	ж/т	почвы, грунты, жемчуг
	3.твердое	т <sub>1</sub> /т <sub>2</sub>	металлические сплавы, бетоны, минералы, рубиновые стекла, аметисты, эмали, композиционные материалы

Отдельно, вне классификации стоят растворы высокомолекулярных соединений. Имея большие размеры молекул, они являются объектами изучения коллоидной химии. Занимая положение между истинными растворами и коллоидными, они не являются гетерогенными системами (нет одного признака). В то же время изучение свойств высокомолекулярных соединений представляет исключительный интерес в биологии и медицине, т.к. к ним относят растворы белков, полисахаридов, нуклеотидов.

### 8.3. Методы получения дисперсных систем

Всякое вещество можно получить в дисперсной системе, если создать для этого необходимые условия. Т.к. коллоиды это не особый класс веществ, а состояние, присущее всем веществам, рассмотрим методы обеспечивающее достижение этого состояния. Все методы разделяются на 2 группы. Получить вещество в коллоидном состоянии можно двумя противоположными способами: **диспергированием (раздроблением)** макрочастиц или **конденсацией** атомов или молекул. Чтобы получившиеся коллоидные частицы не слипались, необходим стабилизатор в виде ионов, молекул неорганических веществ, поверхностно – активных органических соединений или высокомолекулярных соединений. Последние, адсорбируясь, на поверхности коллоидных частиц, снижают их свободную поверхностную энергию и делают частицу устойчивой.

**Диспергационные** (вещества тонко измельчаются – диспергируют в состав дисперсионной среды)

1. **Механическое дробление** (все природные коллоидные системы). Шаровые мельницы дают  $d$  от 2-3 до 50-70 мкм. Коллоидные мельницы – за счет высоких скоростей вращения ротора в пространстве между ротором и корпусом за счет трения достигается измельчение вещества до  $d < 1$  мкм.

2. **Ультразвуковое дробление** – за счет захлопывания возникающих в жидкости полостей, возникают ударные микроволны (кавитация). Частота колебания до 800 тыс./сек.

3. **Электрическое дробление** (в вольтовой дуге или высокочастотным разрядом) (Сведберг)

4. **Химическое дробление** – пептизация  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{NaOH}$

*Для диспергирования* можно применять механическое дробление или ультразвуковые колебания. Так, твердые и жидкие тела измельчают на коллоидных мельницах, действующих по принципу удара, трения или вибрации.

Если распылять металлы в электрической дуге од водой или в органических жидкостях, то вначале металл испаряется до атомов, а затем происходит конденсация атомов до коллоидных частиц.

Такой метод их получения называется дисперсионно – конденсационным.

*При конденсационных методах* создаются условия для соединения атомов, молекул или ионов в коллоидные частицы. Этого можно достичь охлаждением паров, пересыщением растворов или химическими реакциями получения нерастворимых веществ. Примерами конденсации могут служить: образование водного тумана в воздухе или получение золя хлорида натрия при прибавлении спиртового раствора хлористого натрия к эфиру, в котором хлорид натрия не растворится.

**Конденсационные** (коллоидное состояние возникает в результате объединения молекул или ионов вещества)

**Конденсационные**

**А. Физические**

1. Конденсация пара в газовой среде (туман).

2. Конденсация пара в жидкости (ртуть в холодной воде), золи металлов в электрической дуге

3. Конденсация частиц при замене растворителя (канифоль – замена спирта на воду)

4. Совместная конденсация веществ не растворимых друг в друге (золи металлов Al, Na, K в органических растворителях) – испарение и совместная конденсация в вакууме.

**Б. Химические** (называются по типу химической реакции)

1. Восстановление  $2\text{HAuCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au} + 8\text{HCl} + 3\text{O}_2$  (метод Зигмунди)

↘ золь

золи Ag, Pt, Hg, Bi, Cu

2. Гидролиз  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$  (золь гидроксида железа)

$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$  очистка воды коагуляцией

3. Окисление-восстановление  $3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  (золь серы)

4. Реакция обмена  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaOH}$  (золь кремниевой кислоты)

$\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$  (золь йодида серебра)

Для получения высокодисперсных систем в жидких средах пользуются также методом пептизации. Это один из дисперсионных методов. При пептизации свежесформированный осадок слипшихся коллоидных частиц под действием стабилизатора снова переходит в коллоидный раствор. Если взять, например, свежесоздавшийся и быстро промытый осадок гидроксида железа, прибавить к нему раствор хлорного железа или соляной кислоты, то при перемешивании осадок перейдет в раствор, т. е. образуется золь.

Для повышения степени дисперсности системы:

1. Смешивают очень разбавленные растворы  $C < 10^{-4}$  моль/л

2. Введение специальных веществ (стабилизаторов), которые уменьшают слипание, создавая защитную прослойку (мыло, желатин)

#### 8.4. Строение коллоидных частиц (мицелл)

Коллоидные системы представляют собой вид дисперсных систем с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм. Диспергирование (дробление) растворенного вещества в истинных растворах происходит до молекул и ионов. В коллоидных системах частицы дисперсной фазы представляют собой относительно крупные агрегаты, состоящие из сотен и тысяч молекул, ионов и атомов.

Жидкие коллоидно-дисперсные системы называются коллоидными растворами или золями. От истинных растворов коллоидные растворы отличаются рядом специфических свойств: они относительно неустойчивые, частицы дисперсной фазы не проходят через мембрану, обладают малой скоростью диффузии, способны рассеивать свет.

Частица дисперсной фазы в коллоидном растворе называется мицеллой. Мицелла в целом электронейтральна. В центре мицеллы находится ядро. Ядро мицеллы представляет собой совокупность кристаллически или аморфно упакованных молекул труднорастворимого соединения. Ядро коллоидной частицы прочно адсорбирует на своей поверхности ионы определенного заряда электролита-стабилизатора, которые называются потенциопределяю-

щими ионами. Ионы противоположного знака, компенсирующие заряд частицы, называются противоионами. Одна часть противоионов располагается за счет электростатического взаимодействия в адсорбционном слое в непосредственной близости к ядру и удерживается частицей при ее передвижении по раствору, а вторая часть противоионов находится в диффузном слое и слабо связана с частицей. Ядро вместе с адсорбционным слоем (потенциалоопределяющие ионы совместно с частью противоионов) называется гранулой. Гранула имеет заряд. Знак заряда гранулы определяется потенциалопределяющими ионами, прочно адсорбированными на поверхности ядра коллоидной частицы. Мицелла в целом электронейтральна за счет диффузного слоя.

Стремление гетерогенной системы к уменьшению поверхностной энергии вызывает отрицательное ориентирование полярных молекул, ионов, электронов в поверхностном слое, вследствие этого соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Так возникает на поверхности двойной электрический слой. Он имеет свой  $\varphi$ ,  $q$ , ёмкость.

Образование коллоидных частиц рассмотрим на примере реакции образования золя йодистого серебра:  $\text{AgNO}_3 + \text{KI} = \text{AgI} + \text{KNO}_3$ .  $\text{AgI}$  - нерастворимое вещество, поэтому может образовывать золь. Ядро коллоидной частицы образуют микрокристаллики, состоящие из  $m$  ионов  $\text{Ag}^+$  и  $n$  ионов  $\text{I}^-$ , т.е.  $m\text{AgI}$ .

Поверхностная ионизация – переход ионов, электронов из одной фазы в другую, например с поверхности металла в газовую фазу переходят электроны, образуя со стороны газовой фазы электронное облако. Количественная характеристика процесса – работа выхода. В результате поверхность металла приобретает заряд (+), а газовая фаза (-) – возникает ДЭС.

В воде на поверхности  $\text{AgI}$  может образовываться ДЭС по следующему механизму: при растворении  $\text{AgI}$  в воду преимущественно переходят  $\text{Ag}^+$ , т.к. они сильнее гидратируются. В результате поверхность  $\text{AgI}$  будет иметь избыточный отрицательный заряд за счёт  $\text{I}^-$  (потенциал определяющий ион), который будет нейтрализован избытком ионов  $\text{Ag}^+$  (противоионов). При добавлении в раствор соли  $\text{AgNO}_3$  возрастает электрохимический потенциал  $\text{Ag}$  определяющий ион и противоион поменяются местами. Для определения заряда поверхности используют **правило Фаянса-Панета**, согласно которому структуры кристаллической решётки могут достраивать только те ионы, которые входят в её состав

2.адсорбция ДЭС может образовываться за счёт избирательной адсорбции в межфазном слое ионов, электронов, не входящих в состав вещества, т.е. соединения примесей. Так добавка в систему металл-вода раствора  $\text{NaCl}$  приводит к избирательной адсорбции  $\text{Cl}^-$  – ионов на поверхности металлов. Появляется избыточный отрицательный заряд на поверхности металла, который

компенсируется положительным  $\text{Na}^+$  в близлежащем слое раствора, т.е. на межфазной поверхности образования ДЭС.

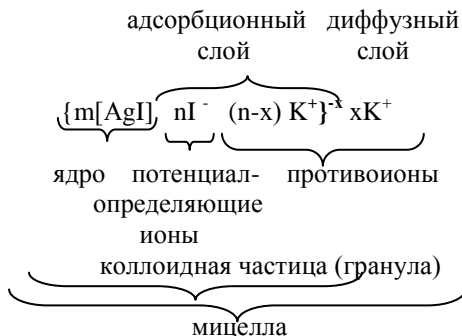
3. Если межфазная поверхность образованная веществами не способными обмениваться зарядами, то ДЭС может образовываться в результате ориентирования полярных молекул сопряжённых фаз в результате их взаимодействия поэтому механизму образуется ДЭС при адсорбции не диссоциируемых полярных молекул из раствора. Для определения знака заряда на поверхности без электролитном растворе работает правило Кёна: из двух соприкасающихся фаз положительно заряжается та, которая имеет большую  $\epsilon$  (диэлектрическая проницаемость). Поэтому все не диссоциируемые вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей большую  $\epsilon$  заряжаются отрицательно

Частицу дисперсной фазы вместе с двойным электрическим слоем называют мицеллой; она является нейтральной.



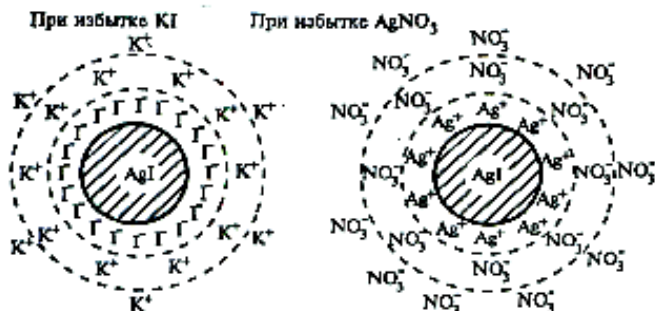
В случае избытка иодистого калия на поверхности ядра будут адсорбироваться ионы  $\Gamma$ , которые могли бы увеличить размер ядра и которые имеются в избытке (ионов  $\text{Ag}^+$  в растворе не остаётся). На ядре адсорбируются  $n$  ионов  $\Gamma$  и некоторое количество  $(n - x)$  катионов  $\text{K}^+$  из раствора, уменьшающих большой отрицательный заряд ионов иода. Этот слой ионов  $n\Gamma(n-x)\text{K}^+$  называется адсорбционным. Недостающие для ионной электрической компенсации ионы калия ( $x\text{K}^+$ ) могут легко диффундировать от коллоидной частицы в раствор (это диффузный слой). Итак, формула мицеллы:  $\{m\text{AgI} \times n\Gamma^x(n-x)\text{K}^+\}^{x-x}\text{K}^+$ . Устойчивая частица в фигурных скобках – гранула, имеющая в данном случае заряд “-x”. Ионы иода в данном случае обеспечивают отрицательный заряд гранулы и называются, поэтому потенциалопределяющими: ионы калия называются противоионами. Если взять избыток  $\text{AgNO}_3$ , то формула мицеллы будет другой:  $\{m\text{AgI} \times n\text{Ag}^+ \times (n-x)\text{NO}_3^-\} + x \times \text{XNO}_3^-$ . Здесь гранула имеет положительный заряд. Эти заряды гранул препятствуют слипанию коллоидных частиц, что придаёт зольям агрегативную устойчивость.

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы иодида серебра в избытке  $\text{KI}$ .



Коллоидная частица имеет отрицательный заряд, поэтому гранула при электрофорезе будет двигаться к аноду.

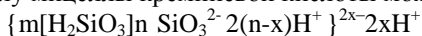
Если приготовить золь, приливая мелкими порциями KI к избытку  $\text{AgNO}_3$ , то образуются коллоидные частицы иного строения (рисунок 3). Ядро то же, что в первом случае, –  $m\text{AgI}$ . Одноименными ионами из раствора и поэтому потенциалопределяющими будут являться катионы  $\text{Ag}^+$  (они в избытке). Соответственно, противоионами из среды –  $\text{NO}_3^-$ . В гидратированном виде последние формируют адсорбционный и диффузный слой. Заряд коллоидной частицы –  $x+$ . Мицелла имеет вид:  $\{ [m\text{AgI} \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n-x)\text{NO}_3^- \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x+} + x\text{NO}_3^- \cdot z\text{H}_2\text{O} \}^0$



Для амфотерных веществ заряд поверхности может изменяться в зависимости от pH среды. В этом случае потенциалопределяющими ионами могут быть либо  $\text{OH}^-$ , либо  $\text{H}^+$ .

В качестве примера рассмотрим строение мицеллы кремниевой кислоты. Ядро коллоидной частицы кремниевой кислоты состоит из большого числа ( $n$ ) молекул кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ . Молекулы  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  диссоциируют на ионы  $\text{SiO}_3^{2-}$  и  $2\text{H}^+$ . Определенное количество ( $n$ ) ионов  $\text{SiO}_3^{2-}$  адсорбируется ядром, являясь, таким образом, потенциалопределяющими ионами. Одна часть ионов  $\text{H}^+$  водорода  $2(n-x)$  сильнее связана электростатически с частицей

и входит в состав адсорбционного слоя. Другая часть ионов  $H^+$  ( $2x$ ) находится в растворе в диффузном слое. При перемещении коллоидной частицы ионы диффузного слоя обычно остаются с дисперсной средой. Химическую формулу мицеллы кремниевой кислоты можно записать так:



## 8.5. Свойства коллоидных растворов

### 1. Молекулярно-кинетические свойства

Как показали многочисленные исследования, коллоидные системы по своим молекулярно-кинетическим свойствам принципиально ничем не отличаются от обычных (истинных) растворов, только эти свойства у золь и растворов высокомолекулярных соединений выражены значительно (в сотни и тысячи раз) слабее.

- Броуновское движение. Частицы дисперсной фазы золь под влиянием ударов молекул растворителя находятся в состоянии непрерывного хаотического движения. Так, если рассматривать какой-либо золь в ультрамикроскоп, можно заметить, что частицы золь все время беспорядочно движутся. Броуновское движение является следствием теплового движения. Оно совершенно не зависит от природы вещества, но изменяется в зависимости от температуры, вязкости среды и размеров частиц. Под действием беспорядочных ударов молекул растворителя частицы дисперсной фазы также совершают беспорядочные движения. Перемещение в пространстве этих частиц совершается в результате усредненного действия всей совокупности ударов за время наблюдения (в 1с частица испытывает около  $10^{20}$  ударов). Число ударов, приходящихся с разных сторон, при малых размерах частиц обычно неодинаково и они передвигаются в пространстве по сложной траектории. Если размеры и масса частиц дисперсной фазы превышают определенные пределы, вероятность взаимной компенсации ударов оказывается значительно выше. Вот почему частицы размером, например, 4 – 5 мкм совершают только небольшие колебательные движения около некоторого центра. При более крупных размерах частиц броуновское движение не наблюдается.

- Диффузия и флуктуация. Если в каком-либо растворе частицы распределены неравномерно (содержание их у дна сосуда больше, чем в верхнем слое), общее число смещений частиц снизу вверх будет больше, чем сверху вниз. При этом частицы будут передвигаться вверх до тех пор, пока не наступит выравнивание концентраций. Самопроизвольный процесс выравнивания концентраций коллоидно-дисперсных частиц за счет броуновского движения получил название диффузии. Согласно первому закону Фика, скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую происхо-

дит диффузия, и падению концентрации на бесконечно малом отрезке диффузионного пути, называемому градиентом концентрации.

Флуктуация представляет собой самопроизвольное отклонение плотности, концентрации или параметра от среднего равновесного значения в микрообъемах системы. Отклонения можно объяснить тем, что хаотическое движение частиц приводит к случайному попаданию в выделенный микрообъем то большего, то меньшего числа частиц.

- Осмотическое равновесие. Осмотическое давление, подобно газовому давлению, является коллигативным свойством растворов, т. е. зависящим только от числа свободно движущихся коллоидных частиц. Если учесть, что объем и масса коллоидной частицы значительно больше, чем объем и масса молекул низкомолекулярных веществ, то при одной и той же весовой концентрации коллоидного и истинного растворов в единице объема содержится значительно меньше частиц, чем в единице объема истинного раствора. Вот почему по сравнению с последними коллоидные растворы обладают ничтожно малым осмотическим давлением.

- Седиментационное равновесие. Частицы вещества, диспергированного в жидкой или газообразной среде, постоянно находятся под влиянием двух противоположно направленных сил, силы тяжести, под действием которой частицы данного вещества оседают, и сил диффузии, под влиянием которых частицы стремятся переместиться из области больших в область меньших концентраций, т. е. к равномерному распределению в объеме. Процесс оседания частиц под действием силы тяжести носит название *седиментации* (от лат. *sedimentum* – оседание). Если в системе силы тяжести полностью уравновешены силами диффузии, наступает так называемое седиментационное равновесие, которое характеризуется равенством скоростей седиментации и диффузии. При этом через единицу поверхности сечения в единицу времени проходит вниз столько же оседающих частиц, сколько их проходит вверх с диффузионным потоком. Седиментационное равновесие характеризуется постепенным уменьшением концентрации частиц в направлении от нижних слоев к верхним.

## 2. Оптические свойства.

- Опалесценция. Если размер частиц меньше длины полуволны падающего света, наблюдается дифракционное рассеяние света. Свет как бы обходит (огibtает) встречающиеся на пути частицы. При этом имеет место частичное рассеяние в виде волн, расходящихся во все стороны. В результате рассеяния света каждая частица является источником новых, менее интенсивных волн, т. е. происходит как бы самосвечение каждой частицы. Явление рассеяния света мельчайшими частицами получило название *опалесценции*. Оно свойственно преимущественно золям (жидким и твердым), наблюдается только в отраженном свете, т. е. сбоку или на темном фоне. Выражается это явление в

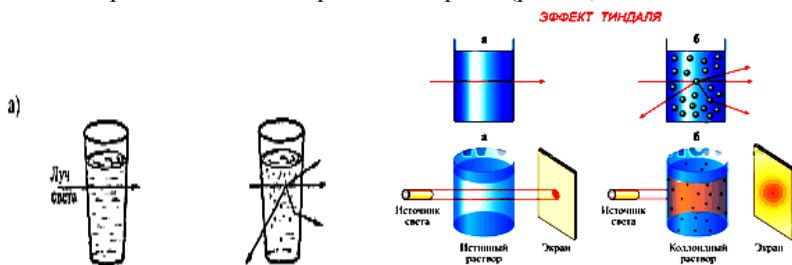
проявлении некоторой мутноватости золя и в смене («переливах») его окраски по сравнению с окраской в проходящем свете. Так, белые золи (золь серебро хлорида, канифоли и др.) опалесцируют голубоватым цветом.

- **Эффект Фарадея-Тиндаля.** Если на пути луча света поставить один стакан с раствором натрия хлорида, а другой – с гидрозолем яичного белка, то в стакане с золем можно увидеть световую дорожку (конус), в то время как в стакане с натрий хлоридом луч почти не заметен. Светящийся конус в жидкостях был назван конусом (или эффектом) Фарадея-Тиндаля, по имени ученых, впервые наблюдавших это явление.

Появление конуса Фарадея-Тиндаля объясняется явлением рассеяния света коллоидными частицами размером 0,1–0,001 мкм. Длина волн видимой части спектра 0,76 – 0,38 мкм, поэтому каждая коллоидная частица рассеивает падающий на нее свет. Он виден в конусе Фарадея – Тиндаля, когда луч зрения направлен под углом к проходящему через золь лучу.

Эффект Фарадея – Тиндаля – явление, идентичное опалесценции, и отличается от последней только видом коллоидного состояния, т. е. микрогетерогенности системы, характерен только для коллоидных систем.

При рассмотрении пути светового луча, проходящего через совершенно прозрачный коллоидный раствор, сбоку на темном фоне, он становится видимым. Этот оптический эффект называется конусом Тиндаля. Причиной рассеяния света является оптическая неоднородность коллоидных систем, т. е. разные оптические свойства дисперсной фазы и дисперсионной среды. Из этих свойств, прежде всего, следует указать показатель преломления, значение которого для дисперсной фазы и дисперсионной среды различны. Вследствие этого луч света, проходя через дисперсионную среду и попадая на частицу дисперсной фазы, обязательно изменяет свое направление, причем тем резче, чем больше показатель преломления дисперсной фазы отличается от показателя преломления дисперсионной среды (рис.29).



а) – истинный раствор (наблюдатель не видит света);

б) – коллоидный раствор (наблюдатель видит свет).

**Рис.29 – Эффект светорассеяния при прохождении луча света через коллоидный раствор**

- Окраска коллоидных растворов. В результате избирательного поглощения света (абсорбции) в сочетании с дифракцией образуется та или иная окраска коллоидного раствора. Опыт показывает, что большинство коллоидных растворов ярко окрашено в самые разнообразные цвета, начиная от белого и кончая совершенно черным, со всеми оттенками цветового спектра.

Один и тот же золь имеет различную окраску в зависимости от того, в проходящем или отраженном свете она рассматривается. Золи одного и того же вещества в зависимости от способа приготовления могут приобретать различную окраску – явление *полихромии* (многоцветности). Окраска золь в данном случае зависит от степени дисперсности частиц. Так, грубодисперсные золи золота имеют синюю окраску, большей степени дисперсности – фиолетовую, а высокодисперсные – ярко-красную.

### 3. Электрические свойства.

- $\phi$  – полный термодинамический потенциал возникает между потенциалопределяющими ионами и противоионами, т. е. на границе твердой и жидкой фазами золя.

- **Электрокинетический или дзета-потенциал ( $\zeta$ -потенциал)** возникает между гранулой и диффузным слоем, т. е. между неподвижной и подвижной частями коллоидной частицы. Чем больше толщина диффузного слоя, тем больше  $\zeta$ -потенциал и тем устойчивее коллоидный раствор. Дзета-потенциал определяется толщиной диффузного слоя противоионов, следовательно, его величина находится в обратной зависимости от концентрации электролитов, присутствующих в растворе. Увеличение концентрации электролитов влечет за собой уменьшение толщины диффузного слоя и, как следствие, уменьшение дзета-потенциала. Наоборот, разбавление золя способствует увеличению толщины диффузного слоя за счет перехода противоионов из адсорбционного слоя. Таким образом, дзета-потенциал очень чувствителен к посторонним электролитам. Причем влияние на него оказывают и ионы, имеющие заряд обратного знака.

Влияние постороннего иона на величину дзета-потенциала тем сильнее, чем больше заряд иона.

Знак электрокинетического потенциала зависит от химической природы твердой фазы. Кислые вещества (кремниевая кислота, мастика, танин, сульфиды металлов, сера) в водном растворе имеют отрицательный заряд. Особенно ясно выступает зависимость знака дзета-потенциала твердой фазы от ее химического характера при рассмотрении групп кислотного (карбоксильные) и основного (амины) характера.

При рассмотрении строения мицеллы было показано, что на поверхности лиофобных коллоидов образуется двойной электрический слой. Первая теория строения ДЭС была разработана **Гельмгольцем** и **Перреном**; в их представлении двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутрен-

няя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри ДЭС  $\phi$  в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности  $r$  (рис. 30а).

Позднее Гуи и Чепмен предложили другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную ионную атмосферу. Уменьшение электрического потенциала ДЭС  $\phi$  с увеличением расстояния  $r$  в этом случае происходит нелинейно (рис. 30б).

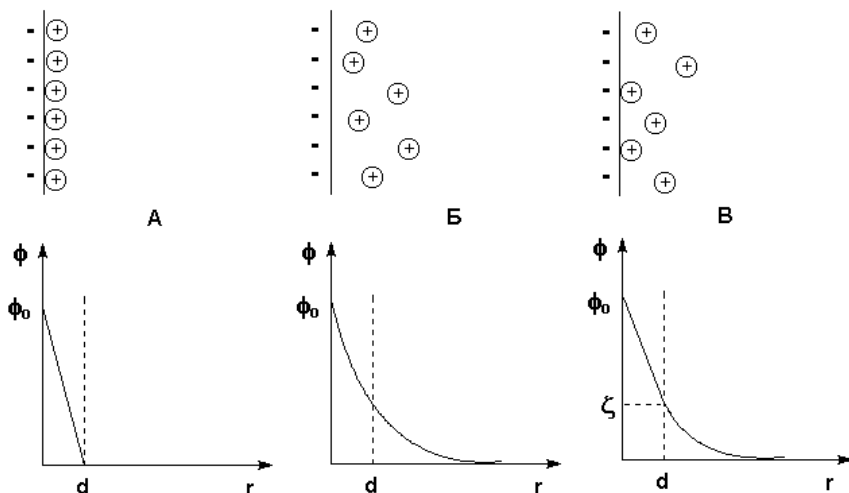


Рис.30. Строение ДЭС: а) – по Гельмгольцу и Перрену, б) – по Гуи и Чепмену, в) – по Штерну.

Вверху – схема расположения противоионов,  
внизу – зависимость потенциала от расстояния

Предложенная Штерном модель строения ДЭС объединяет ранние модели, учитывая какадсорбцию противоионов, так и их тепловое движение. Согласно этой модели, являющейся в настоящее время общепринятой, часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра, образуя слой Гельмгольца (адсорбционный слой противоионов), а другая часть образует диффузный слой (слой Гуи). Потенциал диффузной части двойного электрического слоя называют электрокинетическим потенциалом (рис.30 в). Электрокинетический потенциал обычно обозначают греческой буквой  $\zeta$  (дзета) и называют поэтому дзета-потенциалом. Поскольку  $\zeta$ -потенциал пропорционален заряду коллоидной частицы, агрегативная устойчивость золя пропорциональна его величине.

## 8.6. Электрокинетические явления

Если поместить золь в постоянное электрическое поле, то, как и в растворах электролитов, заряженные частицы будут двигаться к противоположно заряженным электродам: коллоидная частица с адсорбированными на ней противоионами – в одну сторону, противоионы диффузного слоя – в другую. Сила, с которой электрическое поле действует на частицы и, следовательно, скорость движения частиц, очевидно, будет пропорциональна  $\zeta$ -потенциалу. Движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле называется электрофорезом. Явление электрофореза можно наблюдать, поместив в U-образную трубку какой-либо окрашенный золь, поверх которого налит не смешивающийся с золем бесцветный электролит. Если опустить в электролит электроды и наложить разность потенциалов, то граница окрашенного золя в одном из колен трубки будет подниматься, в другом – опускаться (рис. 31). Если поместить в U-образную трубку пористую перегородку (например, мелкий кварцевый песок) и заполнить её водой, то при наложении разности потенциалов в одном колене будет наблюдаться подъем уровня жидкости, в другом – его опускание. Движение дисперсной среды в электрическом поле относительно неподвижной дисперсной фазы (в рассмотренном случае – относительно поверхности пористых тел) называется электроосмосом. Явления электрофореза и электроосмоса получили общее название электрокинетических явлений.

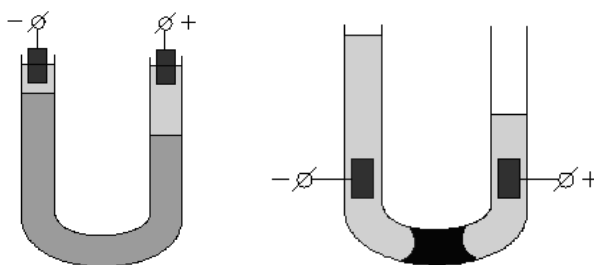


Рис. 31. Схема опыта по электрофорезу и по электроосмосу

Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе, а также скорость движения дисперсной среды при электроосмосе прямо пропорциональны напряженности электрического поля  $E$  и диэлектрической проницаемости дисперсионной среды  $\epsilon$  и обратно пропорциональны вязкости среды  $\eta$ . Скорость движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе  $U$  связана с величиной  $\zeta$ -потенциала уравнением Гельмгольца-Смолуховского ( $K$  – постоянная, зависящая от формы частиц дисперсной фазы; для сферических частиц  $K = 6$ ):

$$\zeta = \frac{K\eta U}{\varepsilon \cdot E}$$

Обратные электрофорезу и электроосмосу электрокинетические явления (электрокинетические явления второго рода) называются соответственно потенциал седиментации и потенциал протекания. Потенциал седиментации (эффект Дорна) – возникновение разности потенциалов при вынужденном движении дисперсной фазы относительно неподвижной дисперсионной среды (например, под действием силы тяжести). Потенциал протекания (эффект Квинке) есть явление возникновения разности потенциалов при движении дисперсионной среды относительно неподвижной дисперсной фазы.

- Электрофорез – это движение частиц дисперсной фазы в электрическом поле к противоположно заряженному электроду.
- Электроосмос – это направленное движение дисперсионной среды через полупроницаемую мембрану при наложении постоянного электрического поля.

Детальное исследование электрокинетических явлений коллоидно-дисперсных систем позволило сделать ряд общих выводов.

1. Все золи по знаку заряда их дисперсной фазы при явлениях электрофореза и электроосмоса могут быть разделены на положительно и отрицательно заряженные. Положительный заряд имеют гидрозолы таких гидроксидов, как  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , а также водные растворы основных красителей (метиленовый синий, метиленовый зеленый) и др. Отрицательный заряд частиц дисперсной фазы имеют гидрозолы золота, серебра, платины, а также водные растворы кислых красителей (флуоресцеин, кислоты фуксин).

2. Электрофорез и электроосмос в золях не являются процессами односторонними. Оба они представляют собой единство двух противоположных процессов.

3. При наличии определенных условий во многих случаях коллоидные частицы в золях могут перезаряжаться, т. е. менять свой знак заряда на обратный.

4. Величина и знак заряда, которые несет на себе коллоидная частица, также меняется в зависимости от концентрации самого золя и от концентрации (а также от природы) посторонних ионов, присутствующих в золях.

## 8.7. Устойчивость коллоидных растворов

**Кинетическая устойчивость** – это способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения.

Факторами кинетической устойчивости, кроме броуновского движения, являются дисперсность, вязкость дисперсионной среды, разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Системы, в которых скорость осаждения взвешенных частиц под влиянием силы тяжести настолько мала, что ею можно пренебречь, принято называть кинетически устойчивыми.

**Агрегативная устойчивость** – это способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности. Потеря агрегативной устойчивости приводит к взаимному слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов. Фактором агрегативной устойчивости является наличие у коллоидных частиц одноименных зарядов, которые мешают им соединяться в более крупные частицы, а также наличием вокруг ядра коллоидных мицелл сольватных оболочек, состоящих из прочно связанных молекул растворителя.

## 8.8. Коагуляция неорганических гидрозолей

Коллоидные частицы, потеряв заряд, сталкиваясь друг с другом, укрупняются и выпадают в виде осадка. Процесс укрупнения коллоидных частиц называется **коагуляцией**. Практически коагуляция может быть вызвана добавлением электролитов и повышением температуры. Один из ионов электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы, вызывает ее нейтрализацию. Чем больше заряд коагулирующего иона, тем больше его коагулирующая способность. Коллоидное состояние вещества является одним из наиболее распространенных в природе. Важнейшие составные части растворов биологических организмов: кровь, лимфа, протоплазма и т. д. – находятся в коллоидном состоянии.

Коллоидные частицы, совершая броуновское движение, могут при столкновении приближаться настолько, что между ними начинают проявлять себя силы Ван-дер-Ваальса. В результате мицеллы начинают слипаться, частицы дисперсной фазы укрупняются, и происходит коагуляция. При этом большей частью образуются настолько крупные хлопья, что они выпадают в осадок (процесс седиментации). В результате этого коллоидный раствор «разрушается». Практически коагуляцию можно вызвать различными внешними воздействиями: добавлением небольших количеств электролита, концентрированием коллоидного раствора, изменением температуры, действием ультразвука, электромагнитного поля и др.

Явление коагуляции лежит в основе многих патологических процессов, протекающих в живых системах. Коагуляция коллоидных растворов фосфата кальция и холестерина в крови приводит к образованию осадков и отложе-

нию их на внутренней поверхности кровеносных сосудов (склеротические изменения сосудов).

Процесс коагуляции золя характеризуется определенной величиной скорости коагуляции, которую можно определить как изменение числа коллоидных частиц в единице объема за единицу времени. Скорость коагуляции золя электролитами зависит как от концентрации самого золя, так и от концентрации электролитов. Типичный вид коагуляционной кривой (зависимости отношения концентрации коллоидных частиц  $n$  к их начальной концентрации  $n_0$  от времени  $t$ ) и кривой зависимости скорости коагуляции  $V$  от концентрации электролита  $C$  показан на рис. 32. На кривой OABV отрезок OA отвечает периодускрытой коагуляции, при которой золь сохраняет свою устойчивость. В точке A при концентрации электролита  $C_1$  начинается явная коагуляция; на участке AB скорость коагуляции быстро возрастает с ростом концентрации электролита. На участке BV скорость коагуляции остается постоянной; это связано с тем, что при концентрации электролита  $C_2$  величина  $\zeta$ -потенциала становится равной нулю; скорость коагуляции при этом достигает максимального значения.

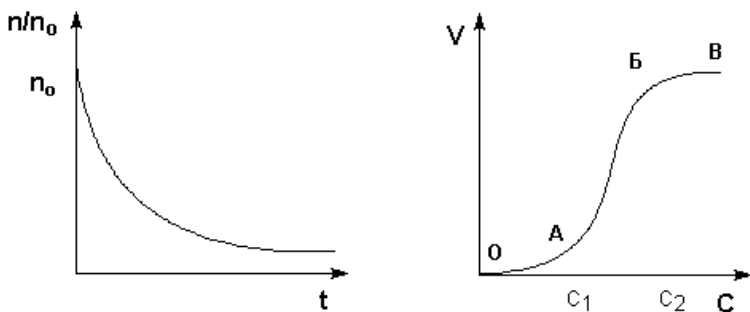
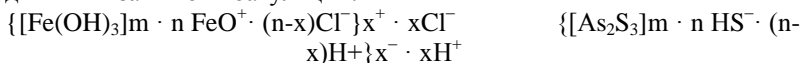


Рис. 32. Коагуляционная кривая и зависимость скорости коагуляции от концентрации.

Взаимная коагуляция зольей. Коагуляция золя может быть вызвана его взаимодействием с другим золем, частицы которого имеют противоположный заряд. Так, смешение золя гидроксида железа, частицы которого имеют положительный заряд, с отрицательно заряженным золем сульфида мышьяка приводит к их взаимной коагуляции:



В данном случае коагуляция обусловлена тем, что коллоидные частицы одного вида являются как бы очень крупными многозарядными ионами – коагулянтами для частиц другого вида. Взаимная коагуляция коллоидных систем может наблюдаться и тогда, когда частицы зольей имеют одноименный заряд; в этом случае причиной потери устойчивости одного из зольей яв-

ляется сильная специфическая адсорбция иона – стабилизатора данной системы поверхностью коллоидных частиц другой системы.

**Коагуляция под действием электролитов.** В биологических системах наибольшее практическое значение имеет коагуляция при добавлении небольших количеств электролита, поскольку коллоидные растворы клеток и биологических жидкостей находятся в соприкосновении с электролитами. Коагуляцию коллоидного раствора может вызвать любой электролит. Однако для каждого электролита необходима своя минимальная концентрация, называемая порогом коагуляции (спк).

**Порогом коагуляции** называется минимальное количество электролита, которое надо добавить к коллоидному раствору, чтобы вызвать явную коагуляцию (заметную на глаз) – помутнение раствора или изменение его окраски.

Порог коагуляции можно рассчитать по формуле:

$$c_{\text{пк}} = c_{\text{эл}} \cdot V_{\text{эл}} / (V_{\text{кр}} + V_{\text{эл}}),$$

где  $c_{\text{эл}}$  – исходная концентрация раствора электролита;

$V_{\text{эл}}$  – объем раствора электролита, добавленного к коллоидному раствору;

$V_{\text{кр}}$  – объем коллоидного раствора.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующим действием ( $\gamma$ ). Коагулирующее действие электролитов на коллоидные растворы с ионным стабилизатором подчиняется правилу Шульце-Гарди. Коагуляцию коллоидных растворов вызывают любые ионы, которые имеют знак заряда, противоположный заряду гранул. Коагулирующее действие ионов ( $\gamma$ ) тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулянта.

Коагулирующее действие иона-коагулянта прямо пропорционально его заряду в шестой степени:  $\gamma = f(z^6)$ . Например, коагуляция золя AgI с отрицательно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы–анионы I) происходит за счет действия положительно заряженных ионов. Поэтому при добавлении к этому золю растворов NaCl, CaCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> коагулирующее действие катионов Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> будет резко возрастать:

$$\gamma(\text{Na}^+) : \gamma(\text{Ca}^{2+}) : \gamma(\text{Al}^{3+}) = 1 : 64 : 729.$$

Коагуляция золя AgI с положительно заряженными гранулами (потенциалопределяющие ионы–катионы Ag<sup>+</sup>), наоборот, идет за счет отрицательно заряженных ионов. Добавление к золю растворов KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] вызовет увеличение коагулирующего действия анионов в следующем порядке:

$$\gamma(\text{Cl}^-) : \gamma(\text{SO}_4^{2-}) : \gamma[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 : 64 : 729.$$

От правила Шульце-Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона, кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы  $Mg^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ .

При инъекциях электролита в мышечную ткань или кровь необходимо вводить его постепенно, медленно, чтобы не вызвать коагуляцию биологических коллоидных систем. Быстрое введение электролита из-за малой скорости диффузии его в крови или мышечной ткани приводит к накоплению электролита, локальному (местному) превышению его пороговой концентрации и вызывает коагуляцию биосубстратов, которую трудно остановить. При медленном введении электролит успевает уноситься с током крови и диффундировать в соседние ткани, поэтому пороговая концентрация не достигается, и коагуляция не наступает. Это явление в живых тканях называется "привыканием".

От правила Шульце-Гарди встречаются отклонения, поскольку на коагулирующее действие иона, кроме заряда влияют радиус коагулирующего иона, а также природа иона, сопутствующего иону-коагулянту.

Сильное влияние электролита на коагуляцию коллоидных растворов следует учитывать при введении растворов солей в живые организмы. При этом имеет значение не только концентрация, но и заряд вводимых ионов. Так, физиологический раствор хлорида натрия (0,9 %) нельзя заменить изотоническим раствором сульфата магния, поскольку в этой соли имеются двухзарядные ионы  $Mg^{2+}$  и  $SO_4^{2-}$ , обладающие более высоким коагулирующим действием, чем ионы  $Na^+$  и  $Cl^-$ . Коагулирующим действием обладает лишь тот ион электролита, который несет заряд, противоположный заряду коллоидной частицы. Такой ион называется коагулирующим ионом. Его коагулирующая способность зависит от заряда: чем выше заряд коагулирующего иона, тем больше выражена его коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции (табл. 8.1.).

Как видно из табл. 1, пороги коагуляции электролитов, у которых валентность коагулирующих ионов одинакова, очень мало различаются. Примером могут служить  $NaNO_3$  и  $KNO_3$ . Коагулирующими ионами для отрицательно заряженного золя йодистого серебра являются катионы. Различие в свойствах коагулирующих ионов  $Na^+$  и  $K^+$ , обусловленное их размерами и степенью гидратации, мало сказывается на значении порогов коагуляции.

**Т а б л и ц а 8.1. Пороги коагуляции золей**

Отрицательно заряженный золь AgI			Положительно заряженный золь Fe(OH) <sub>3</sub>		
Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л	Электролит	Коагулирующий ион	Порог коагуляции, ммоль/л
NaNO <sub>3</sub>	Na <sup>+</sup>	140	NaCl	Cl <sup>-</sup>	9,25
KNO <sub>3</sub>	K <sup>+</sup>	136	KBr	Br <sup>-</sup>	12,5
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup>	2,60	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,205
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ba <sup>2+</sup>	2,40	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0,195

Коагуляцию можно наблюдать и в том случае, если к одному золю добавить другой золь с противоположным зарядом (взаимная коагуляция). В этом случае, каждый золь по отношению к другому выполняет роль электролита-коагулятора. При взаимной коагуляции в осадок выпадают частицы обоих золей. Этим приемом пользуются при осветлении питьевой воды: очистке ее от взвешенных высокодисперсных частиц песка, глины и других веществ (отрицательно заряженные золи). К воде добавляют небольшое количество сульфата алюминия, который, гидролизуясь, образует положительно заряженный золь гидроксида алюминия вследствие адсорбции ядром Al(OH)<sub>3</sub> ионов Al<sup>3+</sup>: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O ↔ 2Al(OH)<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Вследствие взаимной коагуляции золей частицы взвеси оседают на дно совместно с осадком Al(OH)<sub>3</sub>.

Результатом взаимной коагуляции является и образование осадка при сливании различных виноградных вин. В данном случае, вероятно, коллоидные частицы равных вин несут разные заряды. Устойчивость коллоидного раствора можно увеличить, добавляя к нему небольшое количество раствора высокомолекулярного вещества. Это явление называется коллоидной защитой. Так, например, красный золь золота быстро коагулирует от прибавления небольшого количества электролита. Если же к золю золота предварительно добавить небольшое количество раствора желатина, то устойчивость золя к действию коагулирующих ионов резко возрастает. Чтобы вызвать коагуляцию такого защищенного золя золота, требуется значительное количество электролита.

Механизм защитного действия сводится к образованию вокруг коллоидной частицы адсорбционной оболочки из высокомолекулярного вещества. Макромолекулы полимера, адсорбируясь на поверхности мицеллы, образуют прочную оболочку, препятствующую слипанию коллоидных частиц.

Часто наблюдается процесс, обратный коагуляции, - переход коагулята в золь, называемый пептизацией или дезагрегацией. Если при коагуляции частицы золя укрупняются и выпадают в осадок, то при пептизации частицы осадка переходят в раствор, образуя золь. При этом роль ядер выполняют частицы осадка. Например, пептизацию осадка гидроксида железа (III) мож-

но вызвать добавкой небольших количеств хлорида железа (III). При этом в растворе появятся потенциалопределяющие ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , адсорбирующиеся частицами осадка и повышающие их электрический заряд, что приводит к образованию двойного электрического слоя достаточной толщины. На пептизацию влияет механическое воздействие. Так, перемешивание способствует пептизации. Скорость пептизации увеличивается и с повышением температуры. С пептизацией, например, связана очистка поверхностей от загрязнений. Частицы грязи при помощи мыла (пептизатор) отрываются от поверхности (пептизируют), переходя в состояние золя.

## 8.8. Высокомолекулярные соединения и их растворы

К теме коллоидной химии обычно относят только раздел о растворах высокомолекулярных соединений (ВМС), которые образуют отдельный класс коллоидных растворов. Но свойства растворов ВМС тесно связаны с их иными свойствами. К высокомолекулярным соединениям относят вещества с молекулярной массой  $10^4$  и выше. Масса некоторых синтетических полимеров достигает  $10^8$ – $10^9$ . Полимеры – это один из видов ВМС, отличающийся тем, что в его молекуле имеется повторяющееся звено (мономер). Понятие ВМС гораздо шире, сюда относятся, например, белки, состоящие из чередующихся в различном порядке остатков нескольких аминокислот.

Молекулы ВМС чрезвычайно велики, их называют макромолекулами. С этим связаны особенности поведения ВМС и их уникальные свойства. Свойства ВМС тесно связаны со строением молекул и их пространственной организацией (надмолекулярная структура). Существует три основных типа структуры цепей: линейная, разветвленная и сетчатая.

Молекула линейного полимера представляет собой длинную одномерную цепочку из повторяющегося мономерного звена. Примеров линейных полимеров очень много. Это полиэтилен  $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ ; полипропилен  $-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n-$ ; каучук  $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n-$ ; полиамид-6 (капрон)  $-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{NH}-)_n-$  и др. У первых трех цепи состоят из атомов углерода, поэтому их относят к карбоцепным полимерам. Капрон, напротив, является гетероцепным.

Разветвленные полимеры имеют боковые ответвления значительной длины, сопоставимой с длиной основной цепи. Так устроены молекулы крахмала, полиэтилена низкой плотности (синтезируется при высоком давлении).

Молекулы сетчатых полимеров представляют собой трехмерную сетку, которая получается при синтезе (эпоксидные и фенолформальдегидные смолы, сетчатые полиуретаны) или при сшивании готовых линейных макромолекул (резина, сшитые полистиролы).

Макромолекулы могут упаковываться в определенном порядке и образовывать кристаллы. Полимеры, имеющие в своем составе кристаллы, называют кристаллическими (полэтилен, полипропилен). Если образование кристаллической упаковки по каким-либо причинам невозможно, образуется аморфный полимер (каучук, полистирол). Кристаллические полимеры представляют собой поликристаллические тела, в котором микрокристаллы разделены аморфными прослойками. Степень кристалличности таких полимеров составляет от 10–15% у капрона до 70% у полипропилена. У специально синтезированных образцов полиэтилена сверхвысокой молекулярной массы она достигает 98%, но это скорее исключение. Обычно кристалличность полимеров невелика.

Если к образцу полимера при низкой температуре приложить небольшую нагрузку и фиксируя его удлинение  $\Delta l$  постепенно повышать температуру, то зависимость относительной деформации  $\epsilon = \Delta l/l$  от температуры образует термомеханическую кривую. Эта кривая для ВМС имеет три выраженных участка. При низких температурах деформация мала и имеет упругий характер. Здесь полимер ведет себя как обычное твердое тело. По достижении температуры, называемой температурой стеклования ( $T_g$ ), поведение полимера резко меняется. В области температур  $T > T_g$  полимер приобретает способность к высокой обратимой деформации (эластичность). Такое состояние ВМС называют высокоэластичным. При дальнейшем повышении температуры при  $T = T_g$  (температура текучести) полимер плавится и приобретает способность течь, деформация становится необратимой. У низкомолекулярных тел температуры стеклования и текучести совпадают и представляют собой просто температуру плавления. Область высокой эластичности, таким образом, присуща только ВМС и является их уникальным свойством. Все знают способность резин к многократному удлинению (в 10 и более раз), тогда как разрывная деформация. В зависимости от строения молекул ВМС и растворителя могут образовываться истинные растворы или коллоидные. Если полярность полимера соответствует полярности растворителя, образуются истинные растворы, как, например, растворы поливинилового спирта  $-(CH_2-CH(OH)-)_n-$  в воде или каучука в бензине.

Растворению предшествует набухание ВМС – еще одно уникальное свойство, присущее только им. При контакте ВМС и растворителя начинается абсорбция. Молекулы растворителя диффундируют внутрь полимера, поглощаются его объемом. Они располагаются между макромолекулами, раздвигают их, что увеличивает подвижность цепей. Усиливается мелкомасштабное движение. Набухание будет продолжаться до тех пор, пока макромолекулы не получат возможность для крупномасштабного движения и тогда произойдет растворение. При набухании ВМС увеличивается объем и масса образца.

Количественной мерой набухания служит степень набухания  $\alpha = (m - m_0) / m_0$ , где  $m$  и  $m_0$  – массы набухшего и исходного образца ВМС.

В зависимости от структуры ВМС, свойств растворителя и температуры набухание может быть ограниченным или неограниченным. При ограниченном набухании величина  $\alpha$  сначала растет во времени, затем достигает предельного значения и дальше от времени не зависит. Так набухает желатин в холодной воде или резина в бензине. Однако, если желатин подогреть, он растворится полностью (неограниченное набухание), тогда как с резиной этого не произойдет. Так как желатин – линейное ВМС, для него ограниченное набухание в холодной воде связано недостаточной гибкостью его цепей при таких температурах, когда макромолекулы не могут двигаться большими участками. Повышение температуры снимает это ограничение, цепи становятся более гибкими, степень набухания растет и наступает растворение. А резина – это сшитый каучук, ее цепи могут разойтись только на некоторое расстояние, определяемое густотой сшивки.

Предельная емкость ячеек трехмерной сетки определяет предельную степень набухания. Чтобы таким макромолекулам разойтись дальше, надо разрывать уже не межмолекулярные, а ковалентные связи. На такой процесс надо затратить слишком много энергии и самопроизвольно он не идет, поэтому полимерные сетки способны только к ограниченному набуханию.

Кроме сетчатых ВМС ограниченно набухают и линейные кристаллические полимеры при умеренных температурах. Здесь на первой стадии набухания растворитель проникает только в аморфную фазу, кристаллы служат своеобразными «сшивками» и не дают макромолекулам разойтись. Так набухает капрон в воде. Но с повышением температуры кристаллы могут раствориться, и ограниченное набухание перейдет в неограниченное.

Однако капрон в воде, как его ни грей, никогда не растворится, но при нагревании растворяется в крезоле. Степень набухания определяется сродством молекул ВМС и растворителя, прежде всего соответствием их полярностей. Неполярный полиэтилен практически не набухает в воде, тогда как целлофан, сделанный из полярной целлюлозы, легко промокает и пропускает воду.

Когда ВМС набухнет в достаточной степени, чтобы его молекулы могли разойтись, происходит растворение, образуется раствор ВМС. С точки зрения физической химии раствор ВМС – истинный. В нем растворенное вещество содержится в виде молекул или ионов (для полиэлектролитов). Но молекулы ВМС настолько велики, что по своим размерам они примерно соответствуют размеру коллоидных частиц, поэтому свойства растворов полимеров во многом близки к свойствам коллоидных растворов. Они рассеивают свет, их реологические свойства ближе к коллоидам. В отличие от лиофобных зелей растворы полимеров (лиофильные золи) в хорошо растворяющих их растворите-

лях агрегативно устойчивы, т. е. для их существования не требуется стабилизаторов. Это обусловлено сильным взаимодействием молекул растворителя с молекулами ВМС в таких растворах.

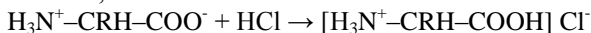
Нарушить устойчивость раствора ВМС можно введением в него жидкости, в которой данное ВМС растворяется плохо, либо электролита. В этом случае происходит процесс выделения ВМС из раствора, называемый высаливанием. Высаливание внешне схоже с коагуляцией. Различие между этими процессами в том, что коагуляция вызывается малыми добавками электролита и этот процесс необратим, тогда как для высаливания полиэлектролита требуется значительное количество электролита и процесс этот обратим. Молекулы или ионы добавляемого вещества как бы отбирают молекулы растворителя от молекул ВМС, вследствие чего наступает быстрое осаждение молекул полимера. Высаливание ВМС имеет большое практическое значение. Его применяют, например, для фракционирования белков или полисахаридов в биохимии и пищевой промышленности.

Другой особенностью растворов ВМС является их старение, которое проявляется в постепенном самопроизвольном изменении свойств раствора (например, вязкости) при его хранении. Старение вызывается действием на молекулы ВМС различных агрессивных химических реагентов (прежде всего – кислорода) или физических факторов (например, УФ излучение), которые приводят к разрушению молекул ВМС или их агрегации, т. е. старение вызвано изменением во времени физико–химических характеристик макромолекул.

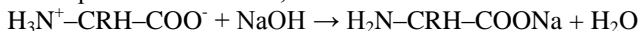
**Особенности растворов белков.** Подобно растворам низкомолекулярных веществ, растворы высокомолекулярных соединений можно разделить на электролиты и неэлектролиты. К неэлектролитам относятся, например, каучуки, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлоза и др. К высокомолекулярным электролитам относятся вещества, содержащие карбоксильную группу –COOH, сульфогруппу–SO<sub>3</sub>H, аминогруппу –NH<sub>2</sub>.

Важнейшие высокомолекулярные электролиты – водные растворы белков. Белковые молекулы, будучи продуктами поликонденсации аминокислот, содержат основные группы –NH<sub>2</sub> и кислотные –COOH. Такие электролиты являются амфотерными, т. е. они способны диссоциировать и по основному и по кислотному типу (отщепляя соответственно ионы H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>).

В кислой среде белки диссоциируют и реагируют с кислотами с образованием солей, как основания.



В щелочной среде, напротив, белки диссоциируют и реагируют со щелочами с образованием солей, как кислоты:



Из приведенных уравнений видно, что в кислых средах молекулы белка заряжаются положительно, а в щелочных — отрицательно.

Предполагают, что, диссоциируя одновременно с отщеплением ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , белки в растворах находятся не в виде недиссоциированных молекул, а в виде амфотерных ионов. Образование подобного иона совершается за счет перехода иона водорода из карбоксильной группы в амино-группу:  $H_3N^+-CRH-COO^-$ . Так или иначе, в белковой молекуле происходит чередование положительно заряженных ионов  $NH_3^+$  и отрицательно заряженных  $COO^-$ .

Однако заряд всей белковой молекулы в нейтральной среде может быть ненейтральным. Это определяется соотношением количества групп  $-COOH$  и  $-NH_2$ . Чем больше кислых групп  $-COOH$ , тем выше кислотные функции белка (казеин, желатин, альбумин и др.) и тем более преобладают отрицательные заряды над положительными. И наоборот, преобладание щелочных групп  $-NH_2$  придает белкам основные свойства (глиадин пшеницы, проламины и др.) и повышает число положительных зарядов. Таким образом, заряд белка зависит от соотношения в его молекулах карбоксильных и аминных групп, а также от pH среды. Изменяя pH раствора, можно создать такие условия, при которых заряд белковых молекул будет равен нулю. Такое состояние, когда молекулы белка в растворах электронейтральны, называется изоэлектрическим. Значение pH, при котором система находится в изоэлектрическом состоянии, называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Для каждого белка характерно свое значение pH, при котором он находится в изоэлектрическом состоянии.

### Изоэлектрические точки различных белков

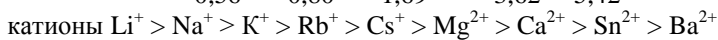
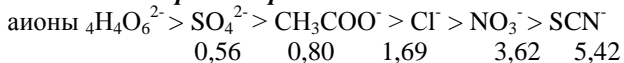
Белок	ИЭТ
Казеин	4,6
Желатин	4,7
Альбумин яйца	4,8
Гомоглобин	6,8
Глобулин	5,4
Глиадин пшеницы	9,8

Изоэлектрическая точка большинства белков лежит при  $pH < 7$ , что определяется их аминокислотным составом. У белков с преобладанием моноаминодикарбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области  $pH < 7$ . Так, ИЭТ казеина, в котором преобладает глутаминовая кислота, находится при pH 4,6, у белков с преобладающим содержанием диаминомонокрбоновых кислот изоэлектрическая точка лежит в области  $pH > 7$ . Например, ИЭТ глиа-

дина пшеницы находится при pH 9,8. В изоэлектрическом состоянии свойства растворов белков резко меняются: при этом они имеют, например, наименьшую вязкость, плохую растворимость, что связано с изменением формы макромолекул. При значении pH, близком к изоэлектрической точке, разноименно заряженные группы  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COO}^-$  притягиваются друг к другу и нить закручивается в спираль. При смещении pH среды от изоэлектрической точки одноименно заряженные группы отталкиваются и цепь выпрямляется. Молекулы полимеров в развернутом состоянии придают растворам более высокую вязкость, чем молекулы полимеров, свернутые в спираль или клубок.

**Высаливание.** Растворы высокомолекулярных соединений, являясь истинными растворами, в отличие от зелей обладают агрегативной устойчивостью. Коагуляция коллоидных растворов происходит при добавлении не-значительных количеств электролита и представляет собой необратимый процесс. Выделение дисперсной фазы полимеров происходит при высокой концентрации электролитов и является обратимым процессом. Так, яичный глобулин выделяется из раствора при полунасыщении раствора сульфатом аммония, а яичный альбумин – только при полном насыщении. Выделение в осадок растворенного полимера, которое вызвано введением большого количества очень концентрированного раствора соли, называется высаливанием. Это явление совершенно отлично от коагуляции коллоидов.

Действие высаливающего компонента в случае водных растворов можно объяснить «конкуренцией» белка и ионов соли за диполи воды, из которых строятся гидратные оболочки белков и других полимеров. При этом гидратационная (связанная) вода отнимается высаливающим веществом у раствора полимера и растворимость его уменьшается. На этом основано осаждение белков и последовательное разделение их смесей. Высаливающим действием по отношению к водным растворам полимеров обладают соли, т. е. катионы и анионы, которые можно расположить по высаливающей активности в так называемые **лиотропные ряды**:



Числа, стоящие под формулами анионов, означают концентрацию натриевых солей соответствующих кислот, выраженную в моль/л. Наибольшим высаливающим действием обладает виннокислый натрий, а роданид натрия (ион  $\text{SCN}^-$ ) вообще не способен произвести высаливание при максимальной концентрации.

Расположение ионов в лиотропных рядах связано не с зарядностью ионов, а со степенью их гидратации. Чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше он уменьшает способность среды растворять высокомолекулярные соединения.

кулярное вещество. Полимер, выделенный из раствора высаливанием, после отмывки его от электролитов может быть снова переведен в раствор, т. е. это явление обратимо.

**Денатурация.** Белки под влиянием различных физических и химических факторов теряют свои первоначальные (нативные) свойства. Внешне это выражается в свертывании их и выпадении в осадок. Примером может служить свертывание белков яйца и затвердевание их при варке. Негидролитическое нарушение нативной (первоначальной) структуры белка называется денатурацией. При этом рвутся в основном водородные связи, изменяется пространственная структура белка. Денатурация белков обычно сопровождается понижением их растворимости, увеличением вязкости, потерей биологической активности.

Степень денатурации белка зависит от интенсивности воздействия на него различных факторов: чем интенсивнее воздействие, тем глубже денатурация. При слабом воздействии происходит разворачивание третичной структуры, при более сильном нарушается вторичная структура белка и макромолекула остается в форме своей первичной структуры (полипептидная цепь). Процесс денатурации иногда обратим, т. е. денатурированный белок при определенных условиях может перейти опять в нативный. При нагревании белков непрочные связи между цепями разрываются. При денатурации белки становятся нерастворимыми и в большей или меньшей мере утрачивают способность к набуханию.

Денатурация при кулинарной обработке пищевых продуктов кроме нагревания может быть вызвана и другими причинами. Например, взбивание яичного белка, сливков превращает их в пену, состоящую из пузырьков воздуха, окруженных тонкими белковыми пленками, образование которых также сопровождается разворачиванием пептидных цепей за счет разрыва связей при механическом воздействии. Таким образом, при образовании пленок происходит частичная или полная денатурация белка. В отличие от тепловой она называется поверхностной денатурацией.

Из других видов денатурации следует упомянуть кислотную денатурацию. Ее примером может служить скисание молока, при котором образующаяся кислота разрушает ионные и водородные связи, в результате чего разрушается структура и изменяется форма молекул белка. Денатурация может проходить также под влиянием солей тяжелых металлов и обработке продуктов ионизирующими лучами. С повышением концентрации белка в растворе денатурация его уменьшается. Так, например, белки круп довольно стойки к денатурации, так как содержат незначительное количество воды.

## Литература

1. Алешин, В.А. и др. Практикум по неорганической химии – М.: Издат. Центр "академия", 2004. – 384 с.
2. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия. Учеб. для вузов/ Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк.; 2006. – 743. .
3. Болдырев, А. И. Физическая и коллоидная химия. – М.: "Высшая школа", 1983.
4. Введение в лабораторный практикум по неорганической химии: Учеб. пособие / В.В. Свиридов, Г.А.Попкович и др. – Мн : Высш. шк., 2003. – 96 с.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пос. для вузов/З.Е.Гольбрайх.– М.:ООО«Издательство Астрель»,2004.–383с
6. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учебник для почвенно-агрохимических специальностей / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высшая школа, 1991.
7. Жарский, И. М.Теоретические основы химии: сборник задач: учеб. пособие. – Мн.: Аверсев, 2004. – 397 с.
8. Зайцев, О. С. Исследовательский практикум по общей химия : учеб. пособие. / О. С. Зайцев. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 480 с.
9. Кононский А. И. Физическая и коллоидная химия. - Киев: "Вища школа", 1992. – 432 с.
10. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: уч. для вузов/ Ю.А. Ершов, В.А. Попков и др. 6-е изд.,стер. М.: Высш. шк., 2007. – 560с.
11. Слесарев, В. И. Химия: основы химии живого: учебник для вузов / В. И. Слесарев. – СПб.: Химиздат, 2001. – 784 с.
12. Стась, Н. Ф. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии: учеб. пособие / Н. Ф. Стась, А. А. Плакидкин, Е. М. Князева. – Томск: Изд-во ТПУ, 2007. – 207 с.
13. Сумм, Б.Д. Основы коллоидной химии: учеб. пособие для вузов / Б.Д. Сумм. – М.: Академия, 2006. – 240 с.
14. **Химия. Лабораторный практикум:** учеб. пособие/А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная, И. В. Ковалева, Т. В. Булак. – Минск : ИВЦ Минфина, 2015. – 320 с.
15. Хмельницкий, Р. А. Физическая и коллоидная химия. – М.: «Высшая школа», 1988.
16. Цыганов, А. Р. Сборник задач и упражнений по химии: учеб. пособие / А. Р. Цыганов, О. В. Поддубная. – Минск: ИВЦ Минфина, 2013. – 236 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА	4
1.1. Межмолекулярные взаимодействия	4
1.2. Агрегатные состояния вещества	
1.3. Гетерогенные системы	
2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. ОСНОВЫ БИОЭНЕРГЕТИКИ	19
2.1. Основные понятия термодинамики	19
2.2. Внутренняя энергия системы, энтальпия. Первый закон термодинамики.	21
2.3. Закон Гесса и его следствие.	23
2.4. Энтропия – как мера неупорядоченности системы. Второй закон термодинамики	25
2.5. Свободная энергия Гиббса. Экзэргонические и эндэргонические процессы	29
2.6. Биохимические аспекты основных принципов термодинамики. Сопряженные реакции	31
2.7. Понятие о гомеостазе	32
3. РАСТВОРЫ: СОСТАВ И ИХ КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА	33
3.1. Основные понятия. Растворимость.	33
3.2. Количественный состав растворов. Типы концентраций	36
3.3. Коллигативные свойства.	38
4 РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. БУФЕРНЫЕ РАСТВОРЫ	49
4.1. Равновесие в растворах слабых электролитов	49
4.2. Взаимосвязь константы диссоциации и степени диссоциации	52
4.3. Особенности растворов сильных электролитов. Ионная сила раствора	52
4.4. Буферные растворы	55
5. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ	58
5.1. Сущность поверхностного натяжения	58
5.2. Количественная мера адсорбции	63
5.3. Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра	66
5.4. Обменная адсорбция	70
6. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ	74
6.1. Удельная и эквивалентная электропроводность	74
6.2. Молярная электрическая проводимость	77
7. ЭЛЕКТРОХИМИЯ	80
7.1. Электрические потенциалы на фазовых границах	80
7.2. Гальванический элемент. ЭДС гальванического элемента	81
7.3. Электродный потенциал. Уравнение Нернста	82
7.4. Классификация электродов	84
7.5. Окислительно-восстановительные электроды	87
8. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ	89
8.1. Признаки объектов коллоидной химии и количественные характеристики дисперсных систем	89
8.2. Классификация дисперсных систем	92
8.3. Методы получения дисперсных систем	93
8.4. Строение коллоидных частиц (мицелл)	95
8.5. Свойства коллоидных растворов	99
8.6. Электрокинетические явления	104
8.7. Устойчивость коллоидных растворов	105
8.8. Коагуляция неорганических гидрозолей	106
8.8. Высокомолекулярные соединения и их растворы	111
ЛИТЕРАТУРА	118

Учебное издание  
**Цыганов** Александр Риммович  
**Поддубная** Ольга Владимировна  
**Ковалева** Ирина Владимировна  
**Булак** Татьяна Васильевна  
**Седнев** Константин Викторович

ХИМИЯ

В трех частях

Часть

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Курс лекций

Редактор  
Технический редактор  
Корректор

Подписано в печать 28.0 . Формат 60 × 84<sup>1/16</sup>. Бумага офсетная.  
Ризография. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. . Уч.-изд. л.  
Тираж экз. Заказ .

УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».  
Свидетельство о ГРИИРПИ № 1 52 от 09.10.2013.  
Ул. Мичурина, 13, 213407, г. Горки.

Отпечатано в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия».  
Ул. Мичурина, 5, 213407, г. Горки.