

И. А. КАБЛУКОВ |, Е. Н. ГАПОН, М. А. ГРИНДЕЛЬ

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

ТРЕТЬЕ, ИСПРАВЛЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ ИЗДАНИЕ

*Под общей редакцией
заслуженного профессора*

И. А. КАБЛУКОВА

ВСЕСОЮЗНЫМ КОМИТЕТОМ ПО ДЕЛАМ ВЫСШЕЙ
ШКОЛЫ ПРИ СНК СССР ДОПУЩЕНО В КАЧЕСТВЕ
УЧЕБНИКА ДЛЯ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ
ИНСТИТУТОВ

О Г И З

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
КОЛХОЗНОЙ И СОВХОЗНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА — «СЕЛЬХОЗГИЗ» — 1942



ОТ АВТОРОВ

Главы III, IV, V, VI (§ 1—10), VII, VIII и X написаны И. А. Каблуковым; главы I, II, XII, XIV, XVII, XX и XXI написаны Е. Н. Гапоном; главы VI (§ 11—25), IX, XI, XIII, XV, XVI, XVIII и XIX написаны М. А. Гринделем.

Редактор Б. Я. Кривошлык.

Подписано к печати 4/IX 1942 г. Объем 30 печ. л. 36,69 уч.-авт. л. В 1 печ. л. 42 000 знаков.
Тираж 7000 экз. Л83730. Цена книги 11 руб., переплет 1 р. 25 к.

1-я Образцовая типография Огиза РСФСР треста «Полиграфкнига». Москва, Валовая, 28.
Заказ № 2283.



И. А. КАБЛУКОВ

(1857—1942)

ВВЕДЕНИЕ

Естественно-научные дисциплины изучают конкретные формы материи и ее движения. В связи с этим происходит и их дифференциация. Атомная физика изучает конкретные формы материи, начиная от элементарных частиц и кончая атомами. Химия и физика объектами изучения имеют атомы, молекулы и их агрегаты. По мере развития материи мы переходим от неорганического мира к миру организмов. Органическую жизнь в различных ее проявлениях изучают биология, биохимия, медицина и другие дисциплины. Переходя к более крупным объектам, мы приходим к таким системам, как планетные системы, звездные скопления и, наконец, вселенная.

Основным вопросом при изучении материи является выражение количества ее. Количество материи может быть выражено через количество экземпляров, из которых состоит данный сорт материи. Так, например, если мы хотим выразить количество материи, содержащейся в данном объеме воды, то это можно сделать, указав количество экземпляров (в данном случае молекул воды), входящих в данный объем. Количество материи, входящей в данную молекулу, может быть выражено через количество экземпляров (атомов), входящих в состав данной молекулы. И, наконец, количество материи, содержащейся в атомных ядрах, может быть выражено через количество экземпляров (протонов и нейтронов), входящих в состав данного ядра. Итак, мерой количества материи является количество экземпляров (организмов, кристаллов, молекул, атомов и т. д.), которые представляют наименьшее количество данной конкретной формы материи.

Как вытекает из сказанного, при определении количества конкретной формы материи очень важно установление природы экземпляров, или структурных единиц. Не всегда установление природы структурной единицы было легким. Так, например, точное установление структурной единицы простых веществ — атомов — потребовало около 2 000 лет, если считать, что эта идея восходит к временам греческих философов. Далее, установление структурных единиц атомных ядер — протонов и нейтронов — есть результат почти пятидесятилетней работы, и еще нет уверенности в правильном установлении природы этих структурных единиц. В коллоидной химии структурной единицей является мицелла. Разработка теории мицеллы потребовала около 30 лет.

Мы начинаем курс физической и коллоидной химии с краткого изложения элементов учения о строении материи.

ЭЛЕМЕНТЫ УЧЕНИЯ О СТРОЕНИИ МАТЕРИИ**Строение атомов**

§ 1. Слово атом по-гречески обозначает „неделимый“, и до конца XIX века атом представляли как мельчайшую частицу материи, которая никакими способами не может быть разделена на составные части. Но еще Прут (1811) высказал предположение, что атомы всех элементов сложны и составлены из самых легких атомов, а именно атомов водорода. Эта гипотеза находила себе видимое подтверждение в том, что атомные веса большинства известных тогда элементов выражались целыми числами по отношению к атомному весу водорода. Гипотеза Прута вызвала значительное число работ, посвященных точному определению атомных весов. Полученные экспериментальные данные противоречили этой гипотезе, так как точные измерения показали, что для большинства элементов атомные веса не могут быть выражены целыми числами. Пытались обойти это затруднение, вводя для атомного веса первичной материи значения $\frac{1}{2}$ или $\frac{1}{4}$. Однако и эти предположения не могли спасти гипотезы Прута от временного крушения.

Таким образом, в середине XIX века гипотеза Прута была оставлена, и только после появления теории относительности и учения об изотонии элементов она возродилась вновь, конечно, в измененном виде.

Впервые Гельмгольц (1881) выдвинул гипотезу об атомном строении электричества. Эта дата может служить началом исследований в области строения атома. Основываясь на законе Фарадея, Гельмгольц показал, что гипотеза об атомном строении материи неминуемо влечет за собой гипотезу об атомном строении электричества. Закон Фарадея может быть сформулирован следующим образом: атом может соединяться с одним элементарным электрическим зарядом или с количеством электричества, кратным элементарному электрическому заряду.

В явлении электролиза, на основании которого Гельмгольц сделал заключение о существовании элементарного электрического заряда, атомы электричества (положительного или отрицательного) всегда связаны с атомами материи. Поэтому из закона Фарадея еще не вытекало, что атомы электричества, или электроны (положительные и отрицательные), могут существовать в свободном состоянии. Однако за несколько лет до появления идеи Гельмгольца об атомах электричества были открыты катодные лучи, которые представляют не что иное, как поток отрицательных электронов.

Электрон

§ 2. Поток электронов может быть получен по Гитторфу (1869) в виде катодных лучей. В дальнейшем изучение катодных лучей было проведено Круксом и Ленардом. При пропускании электрического заряда через разреженный газ катод испускает лучи, путь которых отмечается слабым свечением оставшегося в трубке газа. Эти лучи, получившие название катодных, отклоняются магнитным и электрическим полем. Из того факта, что катодные лучи отклоняются электрическим полем, вытекает что они заряжены и представляют поток заряженных частиц, а не волн. Отклонение потока катодных лучей в сторону положительного электрода показывает, что частицы катодных лучей заряжены отрицательно. Отрицательный заряд частиц катодных лучей может быть непосредственно доказан, так как металлическая пластинка, на которую падают катодные лучи, заряжается отрицательно. При отклонении катодных лучей в магнитном или электрическом поле мы не замечаем рассеяния пучка лучей, что указывает на одинаковые массы, заряд и скорость всех частиц катодных лучей при данном падении потенциала.

Было высказано предположение, что катодные лучи представляют поток свободных атомов отрицательного электричества. Эти атомы отрицательного электричества получили название электронов. Для того чтобы доказать это предположение, необходимо было, во-первых, определить заряд электрона, который должен равняться элементарному электрическому заряду, численное значение которого может быть выведено из закона Фарадея; во-вторых, определить массу электрона и показать, что масса электрона не равняется массе любого из известных нам атомов материи.

Анализ отклонения электронов в магнитном и электрическом поле позволяет, однако, определить только отношение заряда e к массе m электрона:

$$\frac{e}{m}$$

Это отношение оказалось равным:

$$\frac{e}{m} = 5,31 \cdot 10^{17} \text{ эл.-стат. ед.} = 1,77 \cdot 10^7 \text{ эл.-магн. ед.}$$

Численное значение отношения $\frac{e}{m}$ не зависит от вещества катода и химического состава газа катодной трубки, а также от варьирования внешних условий опыта.

Для того чтобы определить отдельно заряд электрона и его массу, нужно было поставить опыт на других основаниях. Впервые заряд электрона удалось измерить Милликену (1911). Принцип метода Милликена состоит в следующем. Маленькие частицы, полученные распылением масла и обладающие определенным весом, вводятся между двумя горизонтальными пластинками конденсатора и заряжаются электричеством. Сила тяжести заставляет частичку падать вертикально вниз. С помощью соответствующей величины потенциала на верхней пластинке конденсатора можно заставить электростатическую силу тянуть частицы вверх.

Можно подобрать такое значение разности потенциалов между пластинками конденсатора, при которой частица будет неподвижно висеть между пластинками конденсатора. В этом состоянии равновесия сила тяжести уравнивается противоположно направленной электростатической силой. Если осветить частичку ультрафиолетовым светом, то она теряет один или несколько электронов. Для того чтобы вернуть частичку на прежнее место, необходимо теперь приложить меньшую разность потенциалов. Разность потенциалов в этих опытах будет изменяться скачками, и из серии подобных опытов может быть выведено значение заряда электронов. Заряд электрона оказался равным:

$$e = 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-стат. ед.} = 1,59 \cdot 10^{-19} \text{ кулонов.}$$

Это же число получается из закона Фарадея. Принимая во внимание, что один грамм-эквивалент любого электролита несет заряд, равный $F = 96\,494$ кулонам, мы можем, разделив это число на заряд электрона, получить число Авогадро (число молекул в моле вещества):

$$N = \frac{96\,494}{1,50 \cdot 10^{-19}} = 6,06 \cdot 10^{23}.$$

Это число совпадает с числом, определенным непосредственным экспериментом. Мы можем поэтому считать, что элементарный электрический заряд, вычисленный из закона Фарадея, совпадает с зарядом электрона.

Зная $\frac{e}{m}$ и e , можно определить массу электрона:

$$m = \frac{4,774 \cdot 10^{-10}}{5,31 \cdot 10^{17}} = 9,0 \cdot 10^{-28} \text{ г.}$$

Эта масса равняется $\frac{1}{1840}$ массы атома водорода m_{H} , которая может быть вычислена из атомного веса водорода и числа Авогадро:

$$m_{\text{H}} = \frac{1,00778}{6,06 \cdot 10^{23}} = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Эти данные показывают, что электрон не может быть атомом какого-либо из известных нам видов материи. Ряд опытов показывает, что электроны являются составной частью атомов всех элементов. В катодных трубках из самого различного материала, наполненных различными газами, всегда возникают частицы, характеризующиеся одной и той же массой и зарядом. Далее, любая металлическая пластинка, подвергнутая освещению ультрафиолетовыми лучами, испускает электроны и заряжается положительно. Масса и заряд электронов, испускаемых при этом процессе, тождественны с массой и зарядом электронов, испускаемых катодом. Простое нагревание различных веществ, особенно металлов, также вызывает потерю электронов.

В указанных случаях потеря электронов вызывается внешним воздействием. Но испускание электронов происходит и при некоторых самопроизвольных процессах. Так, например, радиоактивный распад некоторых элементов связан с испусканием электронов.

Протон

§ 3. Электроны представляют атомы отрицательного электричества. Естественно, что поиски ученых были направлены и на изолирование атомов положительного электричества. До конца 1932 г. предполагали, что атомами положительного электричества являются протоны.

При разряде в трубке, наполненной разреженным газом, мы наблюдаем поток электронов, которые движутся от катода по направлению к аноду. Очевидно, что положительно заряженные частицы должны двигаться в обратном направлении — от анода к катоду. Поток положительно заряженных частиц может быть наблюдаем, если в катоде просверлить отверстия и наблюдать лучи за катодом. Поэтому эти лучи получили название *к а т о д н ы х*, или *к а н а л о в ы х*. Каналовые лучи открыты Гольдштейном (1886). При изучении природы частиц, из которых состоит каналовой луч, были применены те же методы, что и при изучении электронов. Незначительность отклонения каналовых лучей в электрическом и магнитном поле отличает их от катодных лучей. Это отклонение могло быть объяснено большой массой частиц каналовых лучей. Действительно, определение отношения заряда к массе $\frac{e}{m}$ для каналовых лучей показало совпадение ее со значением $\frac{e}{m}$ для обычных ионов. Отсюда можно сделать заключение, согласно которому каналовые лучи представляют поток положительно заряженных атомов обычных элементов.

Изучение каналовых лучей водорода показало, что самой легкой частицей, несущей один положительный заряд, равный по величине отрицательному заряду электрона (но обратного знака), является положительно заряженный атом водорода. Эта частица была названа *п р о т о н о м*. Было предположено, что протон представляет атом положительного электричества. Это предположение оказалось неверным, как мы увидим ниже.

Позитрон

§ 4. Гипотеза, согласно которой протон является атомом положительного электричества, встречала серьезные затруднения в объяснении различия между массами положительного протона и отрицательного электрона. Попытки найти объяснение этому различию окончились неудачей. Из этого можно было бы сделать заключение о неправильности гипотезы, рассматривающей протон как атом положительного электричества. Но только открытие Андерсоном (1932) атома положительного электричества — *п о з и т р о н а* — доказало неправильность этой гипотезы.

При открытии позитрона была использована камера Вильсона. Камера Вильсона является основным орудием при исследовании атомных превращений.

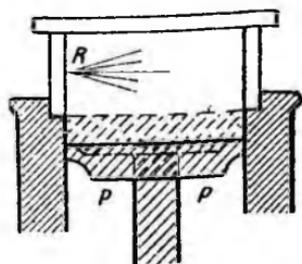


Рис. 1. Камера Вильсона.

Камера Вильсона изображена на рисунке 1. В камере находится воздух, насыщенный парами воды. Воздух предварительно тщательно очищается от пыли. Если внезапно опустить поршень вниз, то воздух в камере расширится и охладится. Камера будет наполнена пересыщенными водяными парами в воздухе. В отсутствие взвешенных пылинок, несущих заряд, избыток пара не будет выделен в виде тумана. Если же в камеру направить пучок заряженных частиц, то немедленно образуется туман. Капельки тумана располагаются по пути следования заряженной частицы. Фотографируя туманные следы, можно определить путь летящей заряженной частицы (рис. 2).

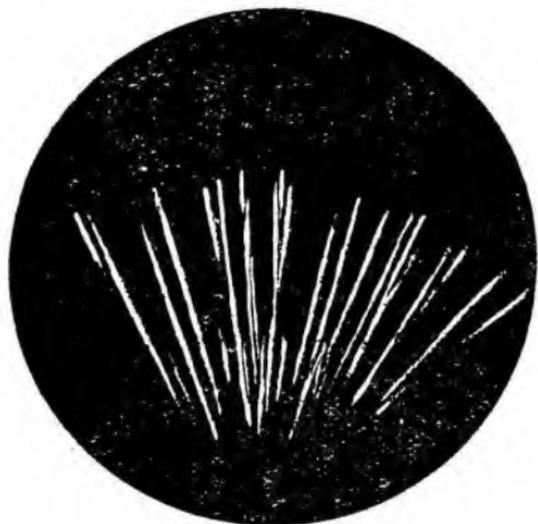


Рис. 2. Фотографии следов α -частиц.



Рис. 3. Пути позитрона и электрона в газе.

Это явление объясняется следующим образом. При столкновении летящей частицы с молекулами азота, или кислорода, или водяного пара последние ионизируются, т. е. теряют электроны. Пересыщенный пар конденсируется вокруг заряженных частиц. Поэтому путь частицы делается видимым благодаря образованию капелек тумана вокруг ионов, возникших на пути полета частицы. Применяя камеру Вильсона к изучению космических лучей, Андерсон, Блеккет и Оккналлини могли найти на фотографии туманные следы позитронов, т. е. положительных электронов. На рисунке 3 представлена одна из таких фотографий. Фотография получена при помещении камеры в электрическое поле. Из одной точки мы видим след полета двух частиц, из которых одна отклоняется в сторону положительного полюса, а другая — в сторону отрицательного. Так как несомненно, что частица, отклоняющаяся в сто-

рону положительного полюса, является электроном, то можно предположить, что частица, отклоняющаяся в противоположную сторону, является атомом положительного электричества, т. е. позитроном.

В дальнейшем позитроны были наблюдаемы в ряде случаев. В настоящее время получены искусственные элементы, которые самопроизвольно распадаются с испусканием позитронов. Позитроны являются такими же реальными объектами физического исследования, как и электроны.

Особенностью позитронов по сравнению с электронами является их недолговечность. Свободный позитрон, сталкиваясь с электроном, претерпевает своеобразное превращение, и оба, как электрон, так и позитрон, прекращают свое индивидуальное существование.

Хотя непосредственного определения заряда и массы позитронов с такой же степенью точности, как в отношении электронов, и не произведено, но очень вероятно, что заряд и масса позитрона и электрона одинаковы. Таким образом, для позитрона имеем:

$$e = 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ эл.-стат. ед; } m = 9,0 \cdot 10^{-28} \text{ г.}$$

Нейтрон

§ 5. При бомбардировке бериллия частицами радиоактивных элементов Боте (1930) обнаружил своеобразное излучение, природа которого была загадочна. Вначале предполагали, что излучение бериллия ана-

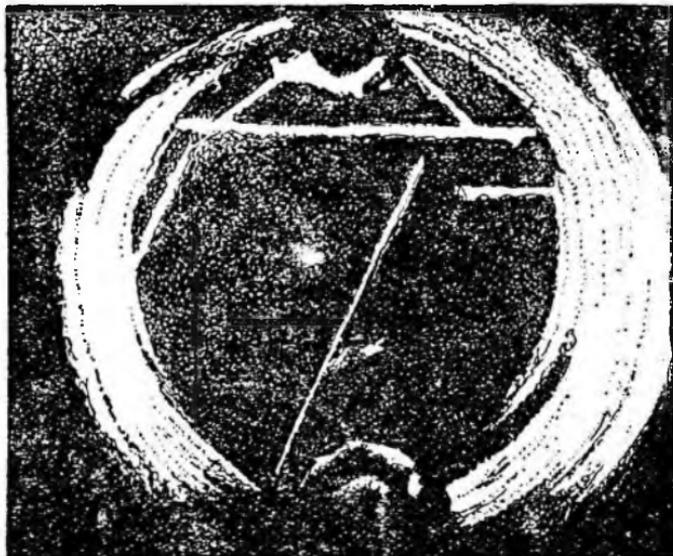


Рис. 4. Прогон, выбитый из парафина нейтроном.

логично γ -излучению радиоактивных элементов, но большей жесткости. Это предположение наталкивалось на ряд трудностей и противоречило предполагаемому механизму образования этих лучей.

Природа излучения бериллия была выяснена Кюри и Жолио (1932) и Чадвиком (1932). Для выяснения природы этого излучения был поставлен следующий эксперимент (рис. 4). По пути следования излучения была поставлена пластинка из парафина. Излучение бериллия, проходя через пластинку парафина, выбивало из нее заряженные атомы водорода, т. е. протоны. Пластинка парафина помещалась в камеру Вильсона, и появление протонов обнаруживалось по туманным следам. Этот опыт доказывал, что излучение бериллия состоит из потока частиц. Так как излучение бериллия обладает большой проникающей способностью и в то же время состоит из частиц, то одновременное совмещение этих свойств возможно лишь при отсутствии у частиц электрического заряда. Иначе говоря, излучение бериллия представляет поток частиц, заряд которых равняется нулю. Эти частицы были названы нейтронами.

Определение массы нейтрона дает для нее значение, близкое к массе протона.

Другие элементарные частицы

§ 6. Можно с некоторой уверенностью говорить и о существовании других элементарных частиц. Из особенностей β -распада радиоактивных элементов был сделан вывод о существовании легкой нейтральной частицы — нейтрино, масса которой близка к нулю. В недавнее время пришли к заключению о существовании в космическом излучении «полутяжелых» частиц — мезотронов, масса которых приблизительно в 200 раз больше массы электрона. Наконец, можно предположить существование отрицательно заряженной тяжелой элементарной частицы — антипротона (p^-)

Атомные ядра

§ 7. Итак, рассмотрение материала предыдущего параграфа показывает нам, что материя должна состоять из легких элементарных частиц — электронов, позитронов — и тяжелых элементарных частиц — нейтронов, протонов, антипротонов. Основной гипотезой, ведущей к правильному пониманию эволюции материи, является следующая: первоначальным образованием при эволюции материи является атомное ядро, составленное исключительно из тяжелых элементарных частиц. Это предположение было высказано Иваненко (1932). Тяжелые элементарные частицы комбинируются в два вида материи. Протоны и нейтроны дают положительно заряженные ядра, а антипротоны и нейтроны дают отрицательно заряженные ядра.

Классификация атомных ядер:

тип А: $p_a^+ n_b$; тип В: $p_a^- n_b$,

где a — число протонов или антипротонов, b — число нейтронов.

Относительно атомных ядер элементов земной коры известно, что они несут положительный заряд. Следовательно, атомные ядра известных нам элементов принадлежат к типу А.

Перейдем теперь к рассмотрению образования атомных ядер. Образование атомных ядер, по крайней мере легких элементов, регулируется следующими двумя законами:

1. Число нейтронов в атомном ядре или равняется или больше числа протонов.

2. Последовательное образование атомных ядер из протонов и нейтронов периодически приводит к атомному ядру, состоящему из равного числа протонов и нейтронов.

Атомные ядра характеризуются так называемым массовым числом M , представляющим сумму количеств протонов и нейтронов в ядре:

$$M = a + b, \quad (I)$$

и порядковым номером элемента или зарядом атомного ядра Z :

$$Z = a. \quad (II)$$

Очевидно, что:
число нейтронов $b = M - Z$,
число протонов $a = Z$.

Первый закон образования атомных ядер может быть поэтому переписан так:

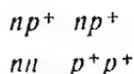
$$b \geq a \text{ или } M - Z \geq Z,$$

откуда:

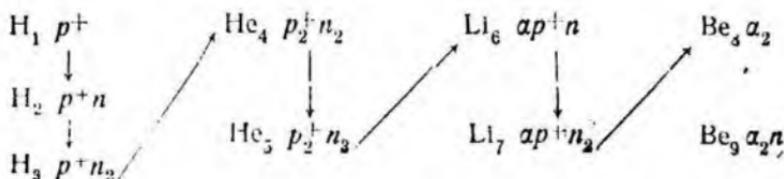
$$M \geq 2Z. \quad (III)$$

Второй закон может быть сформулирован так: формирование атомных ядер происходит через образование в атомном ядре группировки из двух нейтронов и двух протонов. Эта группировка, имеющая массовое число 4 и зарядный номер 2, представляет не что иное, как ядро гелия. Ядро гелия He^{++} , следовательно, имеет строение $p_2^+ n_2$. Мы можем оба закона резюмировать таким образом: последовательное внедрение протонов и нейтронов в атомное ядро должно сопровождаться образованием α -частицы, причем не должны образовываться атомные ядра, у которых массовое число меньше удвоенного порядкового номера.

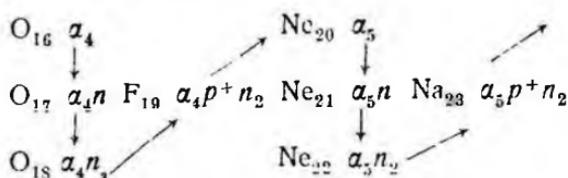
Этому условию удовлетворяют две последовательности внедрения протонов и нейтронов:



Первая последовательность реализуется при образовании атомных ядер от водорода и до кислорода:



Вторая последовательность реализуется при образовании атомных ядер от кислорода и до хлора:



Атомные ядра, имеющие одинаковый заряд, но различные массы, образуют элементы, характеризующиеся тождественными химическими свойствами. Такие элементы получили название изотопов. В первом ряду каждый элемент состоит из смеси двух изотопов. Во втором ряду элемент с четным порядковым номером состоит из смеси трех изотопов, и элемент с нечетным порядковым номером состоит из одного изотопа. Элементы, состоящие из смеси нескольких изотопов, получали название смешанных элементов. Элементы, состоящие из одного изотопа, называются чистыми элементами.

Последовательное присоединение протонов и нейтронов приводит к образованию атомных ядер всех элементов, сгруппированных с периодической системой. К настоящему времени известно около 400 атомных ядер, в то время как элементов всего 92. Законы образования атомных ядер тяжелых элементов еще не установлены, и поэтому мы не будем касаться схем их образования.

Изотопический состав элементов самый разнообразный: наряду с чистыми элементами (фтор, натрий и др.) имеются элементы, состоящие из десятка изотопов (олово). Следует обратить внимание на следующие закономерности: 1) в ничтожном количестве представлены изотопы с четными порядковыми номерами и нечетными массовыми числами; 2) выше $Z=14$ отсутствуют устойчивые изотопы с нечетными порядковыми номерами и четными массовыми числами.

Сумма весов компонентов Σ (нейтронов и протонов) всегда больше атомного веса A .

Разность $D = \Sigma - A$ называется дефектом массы и представляет энергию в граммах, необходимую для разрушения ядра атома на элементарные частицы. Величина $D \cdot C^2 = (\Sigma - A) \cdot (3 \cdot 10^{10})^2$ даст ту же величину в эргах (C — скорость света). Так, например, для гелия имеем:

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= 2 \cdot 1,0087 + 2 \cdot 1,0085 = 4,03440 \\
 A &= 4,00366 \\
 D &= 0,03074
 \end{aligned}$$

или в эргах $D = 2,8 \cdot 10^{19}$ эрг. Это колоссальное количество энергии необходимо затратить, чтобы разрушить 1 моль гелия на два грамм-атома водорода и два грамм-атома нейтрона. Она соответствует напряженности в несколько десятков миллионов вольт (если энергию выражать в электронвольтах).

Следует сказать несколько слов о силах, связывающих протоны и нейтроны в атомное ядро. Так как нейтрон не несет никакого заряда, то между нейтроном и протоном не могут действовать электростатические

силы притяжения. Природа сил, действующих между протонами и нейтронами, еще не выяснена. Можно только предполагать, что эти силы по своей природе совпадают с силами, связывающими нейтральные атомы в молекулу (действующими, например, между двумя атомами водорода в молекуле водорода).

Положительно заряженные ионы

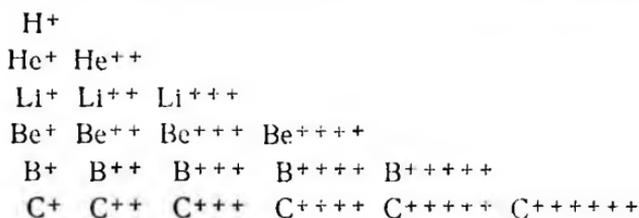
§ 8. Положительно заряженные атомные ядра привлекают к себе отрицательные электроны, которые группируются вокруг них по определенным орбитам. Не следует, однако, придавать понятию электронной орбиты атома такой же смысл, какой придается, например, понятию орбиты планеты в астрономии. Аналогия между электронной орбитой и орбитой планеты весьма поверхностна. Теория Бора (1913), основывающаяся на аналогии между солнечной системой и атомной системой, в которой роль планет играют электроны, была оставлена, как не соответствующая действительным свойствам атомов. Учитывая это, мы можем пользоваться понятием электронной орбиты только условно.

Если количество электронов, притягиваемых атомным ядром, меньше заряда атомного ядра, то образовавшаяся система будет нести положительный заряд, равный:

$$I = Z - Q,$$

где Q — число электронов, связанных атомным ядром.

Такие образования получили названия положительных ионов. В следующей таблице показаны типы положительных ионов для некоторых легких элементов (конечная частица — атомное ядро):



При химических исследованиях приходится иметь дело с положительными ионами, у которых заряд не превышает их валентности. Ионы, имеющие больший заряд, чем это соответствует их валентности, могут быть наблюдаемы в особых условиях, как лабораторных, так и природных.

Нейтральные атомы

§ 9. Нейтральные атомы образуются присоединением к атомному ядру электронов в количестве, равном заряду атомного ядра. Следовательно, число электронов в атоме равняется его порядковому номеру. Эта гипотеза была высказана Ван-дер-Бреком (1911) и подтверждена экспериментально Мозелеем (1913). Из общего числа электронов в атоме мы выделяем число электронов, равное валентности атома. Эти электроны получили название валентных электронов. Валентность

атома определяется местом его в периодической системе. Максимальная валентность атома численно равняется номеру группы периодической системы, в которой помещен элемент. Мы увидим ниже, что так называемая химическая связь между атомами, приводящая к образованию молекул, обязана взаимодействию между валентными электронами.

Отрицательно заряженные атомы

§ 10. Нейтральные атомы некоторых элементов, так называемых металлоидов, обладают способностью притягивать электроны сверх того количества, которое соответствует нейтрализации положительного заряда атомного ядра. Этот процесс приводит к образованию отрицательных ионов. Количество электронов, могущих быть присоединенными к нейтральному атому, определяется положением его в периодической системе, а именно оно равняется разности между числом 8 и числом, показывающим номер группы периодической системы, в которой находится данный элемент. Металлоиды седьмой группы могут присоединять только один электрон, шестой группы — два электрона, пятой группы — три электрона и т. д. Этот факт находит себе объяснение в теории атома.

Группы электронов в атомах

§ 11. Теория атома приводит к заключению, что электроны атома распадаются на определенные группы и подгруппы. Максимальное число электронов в группе S определяет длину периода периодической системы элементов и узнается с помощью простого уравнения:

$$S = 2n^2,$$

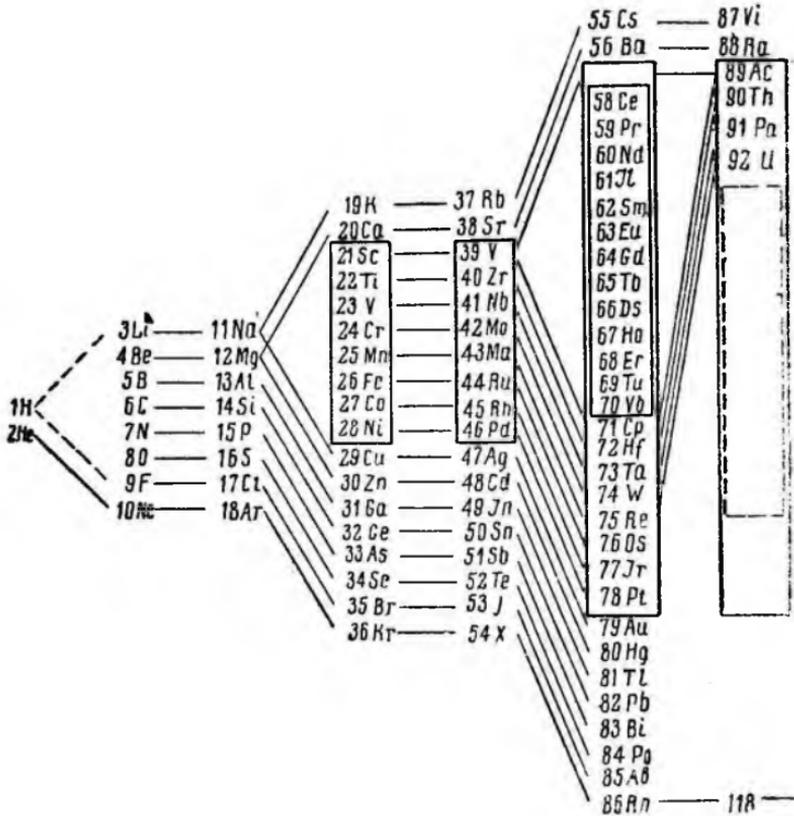
где n — последовательный ряд целых чисел 1, 2, 3...

Из этого уравнения вытекает, что заполненные группы могут содержать следующее количество электронов: 2, 8, 18, 32.

Этот ряд цифр совпадает с числом элементов в периодах периодической системы: первый период содержит два элемента, второй и третий периоды содержат по восемь элементов, четвертый и пятый — по восемнадцать элементов, шестой — тридцать два элемента. Эти соотношения очень наглядно представлены в периодической системе элементов, данной Томсоном и Бором (см. табл. 1). Далее электроны, образующие данную группу, разбиваются внутри группы на подгруппы. Каждая подгруппа может содержать следующие количества электронов: 2, 6, 10, 14.

В таблице 2 показано распределение электронов в периодической системе для легких элементов.

Распределение электронов по группам показывает, что атомы элементов, химически недействительных (инертные газы), имеют заполненные электронные группы из восьми электронов. Это правило оказывается справедливым и для более тяжелых атомов: у криптона, ксенона и радона замкнутые электронные группы состоят из восьми электронов, вернее, заполненные подгруппы из восьми электронов. Мы можем связать инертность этих газов в хими-



Таблица

Элемент	Группы			Элемент	Группы		
	1	2	3		1	2	3
1H	1			10Ne	2	2	6
2He	2			11Na	2	2	6 1
3Li	2	1		12Mg	2	2	6 2
4Be	2	2		13Al	2	2	6 2 1
5B	2	2	1	14Si	2	2	6 2 2
6C	2	2	2	15P	2	2	6 2 3
7N	2	2	3	16S	2	2	6 2 4
8O	2	2	4	17Cl	2	2	6 2 5
9F	2	2	5	18Ar	2	2	6 2 6

ческом отношении с наличием у атомов их заполненных электронных групп. Восемь электронов в группе должно быть максимальным для количества внешних электронов, обуславливающих возникновение химической связи между атомами. Эта мысль послужила Косселю (1916) основанием для построения теории валентности.

Электронная теория валентности

§ 12. Согласно схеме, изложенной в предыдущем параграфе, атом какого-либо из инертных газов содержит в своем внешнем слое заполненную группу из восьми электронов. Каждый атом, стоящий в периодической системе после инертного газа, всегда относится к группе щелочных металлов. Атом щелочного металла характеризуется резко выраженными электроположительными свойствами и обладает только одной единицей валентности. Этот факт может быть объяснен тем, что один электрон, которым обладает атом щелочного металла, сверх тех электронов, которые образуют замкнутую электронную оболочку в предшествующем инертном газе, связан сравнительно слабо. Наоборот, атом, непосредственно предшествующий атому инертного газа, сильно электроотрицателен и также имеет только одну единицу валентности. Такой атом всегда относится к группе галоидов. Можно предположить, что атом галоида стремится получить дополнительный электрон, что дает ему возможность образовать замкнутую оболочку из восьми электронов.

Соединение атома галоида, например хлора, и атома щелочного металла, например натрия, приводящее к образованию молекулы хлористого натрия, может быть интерпретировано так. Атом натрия теряет один электрон, и его электронная оболочка теперь идентична с электронной оболочкой инертного газа, имеющего порядковый номер на единицу меньше, т. е. неона. Атом хлора захватывает электрон, отщепившийся от атома натрия, что дает ему возможность образовать электронную оболочку, идентичную с электронной оболочкой инертного газа, имеющего порядковый номер на единицу больше, т. е. аргона. Таким образом, каждый атом оказался с заполненной оболочкой, с тем отличием, что в случае атома натрия число электронов на единицу меньше заряда ядра, а в случае атома хлора — на единицу больше. Атом натрия превращается в одновалентный положительно заряженный ион, а атом хлора — в одновалентный отрицательно заряженный ион. Поэтому между ионами возникает электростатическое притяжение, которое и удерживает их в молекуле хлористого натрия.

Аналогичным образом может быть интерпретировано и строение других соединений. Атом магния, следующий за натрием, электроположителен и двухвалентен и, как видно из таблицы 2, содержит незаполненную группу из двух электронов. Еще следующий — алюминий — электроположителен и содержит незаполненную группу из трех электронов. Атом серы, стоящий перед хлором, электроотрицателен и двухвалентен и его незаполненная группа содержит шесть электронов. Атом фосфора, стоящий перед серой, электроотрицателен и трехвалентен, и его незаполненная группа состоит из пяти электронов. Очевидно, что электронная оболочка атомов магния и алюминия будет идентична с электронной оболочкой инертного газа, если первый из них потеряет два электрона. Точно так же электронная оболочка атомов серы и фосфора будет идентична с электронной оболочкой инертного газа, если атом серы приобретет два электрона, а атом фосфора — три электрона. Соответственно этому мы получим двухвалентный положительно заряженный ион магния, трехвалентный положительно заряженный ион алюминия, с одной стороны, и

двухвалентный отрицательно заряженный ион серы, трехвалентный отрицательно заряженный ион фосфора, с другой стороны.

Вышеизложенное объясняет положительную валентность металлов и отрицательную валентность металлоидов, а следовательно, и типы соединений, образуемых металлами и металлоидами между собой.

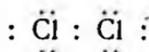
Если электрон переходит из оболочки одного атома в оболочку другого атома, то такая связь получила название **электровалентной**. Химические соединения с электровалентными связями получили название **гетерополярных соединений**. Как вытекает из вышеизложенного, гетерополярные соединения составлены из ионов. Очень часто их называют также **ионными соединениями**.

Однако имеется обширная группа соединений, особенно органических, которые не укладываются в разобранный схему. Например, два нейтральных атома водорода соединяются в молекулу водорода, характеризующуюся значительной прочностью. Сумма данных не позволяет объяснить образование молекул водорода как результат соединения положительного иона водорода H^+ и отрицательного иона водорода H^- . Мы должны мыслить себе атомы водорода нейтральными и внутри молекулы. То же самое справедливо как в отношении целого ряда молекул, например O_2 , N_2 , CH_4 , так и в отношении большинства органических соединений.

В этих случаях оба соединяющихся атома не имеют заполненных электронных оболочек и ни один из них не может дать другому электронов, необходимых для образования оболочки инертного газа. Это затруднение может быть разрешено, если допустить возможность одновременного «владения» одного и того же электрона хотя бы двумя атомами. Так, например, два атома кислорода, каждый из которых имеет по шести электронов, могут образовать молекулу по следующей схеме (точка обозначает электрон):



Здесь четыре электрона принадлежат одновременно каждому из атомов кислорода, и электронная оболочка каждого атома кислорода является замкнутой и состоящей из восьми электронов. Такую же схему можно дать и для образования молекулы хлора:



У атома водорода замкнутая оболочка образуется только из двух электронов (табл. 2). Поэтому образование молекул водорода можно представить схемой:

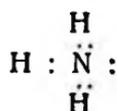


Каждый из атомов водорода связан с двумя электронами. Химическая связь между двумя атомами водорода является прототипом для интерпретации связей подобного рода в молекулах, составленных из нейтральных атомов.

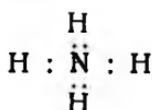
Пара электронов, одновременно связанная с двумя атомами, символизирует ковалентную связь. Химические соединения с ковалентными

связями получили название гомеополярных соединений. Очень часто их называют атомными соединениями.

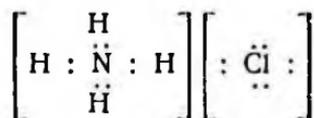
Кроме ионных и атомных соединений, известны еще так называемые комплексные соединения. Комплексным соединением мы называем химическое соединение, в состав которого входят положительно заряженные или отрицательно заряженные комплексные ионы. Комплексные ионы образуются присоединением нейтральных молекул к простым ионам. Примером наиболее простого комплексного иона может служить ион аммония NH_4^+ , состоящий из нейтральной молекулы аммиака NH_3 и водородного иона H^+ . Образование комплексного иона NH_4^+ представляется следующей схемой. Молекула аммиака имеет строение:



Электронная оболочка азота заполнена. Получается трехвалентный, отрицательно заряженный ион азота. При образовании нейтральной молекулы аммиака к иону азота присоединяются три положительно заряженных иона водорода. Однако два электрона азота остаются свободными. К ним может быть присоединен еще один ион водорода согласно схеме:



Образовавшаяся система из иона азота и четырех ионов водорода будет суммарно иметь один положительный заряд, и следовательно, ион аммония может присоединять к себе одновалентный анион, например ион хлора:



Пара электронов, принадлежащая одному атому, с помощью которой два атома образуют химическую связь, объясняет координационную валентность. Химические соединения с координационными связями и принадлежат к комплексным соединениям.

Разобранные выше примеры могут быть распространены, и приведенная схема оказывается достаточной для объяснения образований молекул химических соединений.



УЧЕНИЕ ОБ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Все известные вещества могут быть отнесены к трем классам в соответствии с их агрегатным состоянием. Это разделение не представляет затруднений и может быть произведено на основании совершенно элементарных соображений. Если вещество сохраняет свою форму и имеет собственный объем, то оно называется твердым. Вещество, которое принимает форму заключающего его сосуда, но сохраняет свой объем, относится к жидкостям. Наконец, вещество, которое не имеет ни собственной формы, ни собственного объема, называется газом.

Форма и объем твердого тела могут быть изменены, но в обоих случаях должно быть приложено определенное усилие. Объем жидкости также может быть изменен действием давления, но не требуется усилия для изменения формы ее.

Однако указанные простые признаки различий между агрегатными состояниями не полностью отображают особенности их. Характерным признаком жидкости есть свойство ее образовывать поверхность раздела (между жидкостью и т. д.), обладающую особыми свойствами. Характерным признаком твердого тела есть кристаллическая форма его.

Мы рассмотрим главнейшие особенности газообразного, жидкого и твердого агрегатных состояний.

А. УЧЕНИЕ О ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ

Идеальные газы

§ 1. Газы характеризуются способностью равномерно заполнять предоставленный им объем и поэтому не обладают собственной формой. Газообразное состояние является наиболее простым в смысле установления общих закономерностей. Характерной особенностью газовых законов является то, что они общи для всех газов независимо от их природы и состава. Эти законы являются очень простыми по форме и чрезвычайно широкими по области применения. Известно, что газовые законы были открыты очень давно и связаны с именами Бойля (1664), Мариотта (1776), Шарля (1787), Дальтона (1800), Гей-Люссака (1802) и Авогадро (1811).

Произведенные во времена этих ученых недостаточно точные опыты с газами в узких пределах температур и давлений позволили установить простые законы, которые были приписаны реальным газам. Однако впослед-

ствии при более точных опытах и в более широких пределах давлений и температур было найдено, что реальные газы отклоняются от этих законов. Эти отклонения тем незначительнее, чем выше температура и чем меньше давление. Этот факт указывает на то, что все реальные газы при указанных условиях находятся в некотором предельном состоянии, к которому и должны быть отнесены простые газовые законы. Поэтому воображаемый газ, находящийся в таком предельном состоянии и точно подчиняющийся простым газовым законам, получил название идеального газа. Из опытных данных вытекает, что во многих случаях реальные газы и при невысоких температурах и при сравнительно высоких давлениях приближенно следуют законам идеальных газов. Это позволяет сделать ряд выводов, имеющих количественный характер и для реальных газов, хотя точное исследование должно быть проведено при пользовании законами реальных газов

Состояние идеального газа

§ 2. Рассмотрим физические условия, определяющие состояние идеального газа.

Опыт показывает, что данной массе газа только тогда соответствует определенный объем, когда она обладает определенной температурой и находится под определенным давлением. Если определены объем, температура и давление для данной массы газа, то существует только одно состояние. Объем, температура и давление, определяющие состояние газа, называются независимыми переменными, или параметрами.

Так как при данных — объеме v , температуре t и давлении p — состояние идеального газа является однозначным, то мы вправе заключить о существовании некоторой функциональной зависимости между этими независимыми переменными, которую математически можно представить следующим образом:

$$f(p, v, t) = 0. \quad (I)$$

Эта функциональная зависимость носит название уравнения состояния. Уравнение состояния показывает, что только две переменные являются независимыми и при знании уравнения состояния для однозначной характеристики идеального газа достаточно знания только двух независимых переменных.

На основании уравнения (I) мы можем написать следующие три функциональные зависимости:

$$\begin{aligned} t &= f(p, v) \\ p &= f(t, v) \\ v &= f(t, p) \end{aligned} \quad (II)$$

Нахождение уравнения состояния облегчается, если изучены отдельно следующие три зависимости:

$$\begin{aligned} v &= f(p) \quad \text{при } t = \text{const.} \\ v &= f(t), \quad \text{при } p = \text{const.} \\ p &= f(t) \quad \text{при } v = \text{const.} \end{aligned} \quad (III)$$

При этом, в соответствии с вышесказанным, только две из зависимостей (III) имеют самостоятельное значение, в то время как третья может быть установлена, исходя из первых двух.

Закон Бойля

§ 3. Закон Бойля дает соотношение между объемом v данной массы идеального газа и давлением p , под которым он находится при постоянной температуре. По закону Бойля при постоянной температуре t объемы данной массы газа обратно пропорциональны давлению. Если v и p , v' и p' представляют соответствующие давления и объемы, отвечающие одной и той же массе газа при одной и той же температуре, то:

$$\frac{v}{v'} = \frac{p'}{p}$$

или:

$$pv = p'v' = \text{const.} \quad (\text{IV})$$

Постоянная величина в уравнении (IV) носит название постоянной Бойля. Постоянная Бойля является функцией массы газа m и температуры:

$$pv = B = f(m, t).$$

Графически закон Бойля может быть представлен следующим образом. По оси абсцисс откладываем значение v , по оси ординат — значение p и соединяем точки кривой линией. Кривая, получающаяся при графическом изображении закона Бойля, носит название равносторонней гиперболы. Линия, изображающая состояние газа при постоянной температуре, называется изотермой газа.

Закон Гей-Люссака

§ 4. Закон Гей-Люссака дает соотношение между объемом данной массы идеального газа и температурой при постоянном давлении. Пусть имеем некоторый объем газа при 0° , равный v_0 . Нагреем газ на 1° , объем газа увеличится и сделается равным v_1 . Увеличение объема равно, очевидно, $v_1 - v_0$. По закону Гей-Люссака это увеличение объема газа равняется $\frac{1}{273}$ объема газа при нуле, т. е.

$$v_1 - v_0 = \frac{1}{273} v_0.$$

Если нагреть газ на t° , то увеличение объема будет в t раз больше:

$$v_t - v_0 = \frac{t}{273} v_0.$$

Введем обозначение:

$$a = \frac{1}{273},$$

тогда:

$$v_t - v_0 = \alpha t v_0,$$

где α — коэффициент объемного расширения газа.

Перенеся v_0 вправо и вынося его за скобку, получаем окончательно:

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t). \quad (V)$$

Согласно закону Гей-Люссака, объем данной массы газа при постоянном давлении есть линейная функция температуры. Уравнение (V) может быть переписано следующим образом, вводя численное значение коэффициента α :

$$\frac{v_t}{t + 273} = \frac{v_0}{273}. \quad (VI)$$

Графически закон Гей-Люссака может быть изображен следующим образом: по оси абсцисс откладываем значение температуры t , по оси ординат — соответствующее значение объема v . Тогда, согласно закону Гей-Люссака, получаем прямую линию, пересекающую ось абсцисс при некотором значении температуры. Эта точка представляет температуру, при которой объем идеального газа равен нулю. Положение этой точки определяется из уравнения:

$$0 = v_0 \left(1 + \frac{t}{273} \right),$$

т. е. эта точка лежит на 273° ниже нуля термометра Цельсия. Эта точка получила название абсолютного нуля.

Объем реального газа не может исчезнуть, и опытно доказано, что при температурах значительно выше температуры абсолютного нуля наблюдаются отклонения от законов идеальных газов. По теореме Нернста температура абсолютного нуля для реальных тел недостижима.

Очевидно, что можно отсчитывать температуру от абсолютного нуля. Соответствующая температурная шкала носит название шкалы абсолютных температур. Градусы абсолютной температуры имеют такую же величину, как и градусы стоградусного термометра, но эта шкала начинается от точки, лежащей на 273° ниже нуля термометра Цельсия. Абсолютная температура обозначается буквой T и получается путем прибавления числа 273 к температуре Цельсия t :

$$T = t + 273. \quad (VII)$$

Преимущество этого счета температур следующее: во-первых, объем идеального газа непосредственно пропорционален этой новой температуре (см. уравнение VI):

$$\frac{v_T}{T} = \frac{v_{273}}{273}, \quad (VIII)$$

во-вторых, отсчитываемая таким образом температура в существенных чертах совпадает с температурной шкалой, установленной на основании второго начала термодинамики.

Уравнение состояния идеального газа, или уравнение Клапейрона

§ 5. В предыдущих двух параграфах были выяснены частные зависимости (III). Теперь можно перейти к установлению функциональной зависимости между тремя переменными: p , v , T .

Возьмем некоторый объем v_0 данной массы газа при 0°C и давлении p_0 . Тогда по закону Бойля мы можем написать:

$$p_0 v_0 = B_0,$$

где B_0 — постоянная Бойля для данной массы газа при 0°C .

При какой-либо другой температуре t соответственно будем иметь:

$$p_t v_t = B_t,$$

где B_t — постоянная Бойля при температуре t для той же массы газа.

Необходимо установить функциональную зависимость между B и t для данной массы газа. Перейдем от состояния газа при 0°C к состоянию газа при $t^\circ\text{C}$, сохраняя давление постоянным. Тогда можно написать:

$$p_0 v_t = B_t;$$

и так как:

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t),$$

то

$$p_0 v_0 (1 + \alpha t) = B_t.$$

Так как при данной температуре t и данной массе газа постоянная Бойля будет одна и та же, то

$$p_0 v_0 (1 + \alpha t) = p_t v_t,$$

откуда:

$$\frac{p_t v_t}{1 + \alpha t} = p_0 v_0.$$

Подставляя в это уравнение численное значение α

$$\frac{p_t v_t}{273 + t} = \frac{p_0 v_0}{273} \quad (\text{IX})$$

и вводя абсолютную температуру $T = t + 273$, получаем:

$$\frac{p v}{T} = \frac{p_0 v_0}{273}.$$

В этом выражении величина

$$\frac{p_0 v_0}{273} = r, \quad r = f(m)$$

является постоянной для заданной массы газа, но численно различна для одной и той же массы, например для 1 г различных газов. Представляется целесообразным брать такие массы различных газов, для которых объем

будет одинаковым. Тогда величина

$$\frac{p_0 V_0}{273} = R \quad (X)$$

будет универсальной постоянной, одинаковой для всех газов.

Таковыми количествами, как это вытекает из закона Авогадро, являются молярные количества газов, обозначаемые буквой M . Согласно закону Авогадро, моль любого газа при 0° и 760 мм давления занимает объем, равный 22,4 л. Уравнение (IX) при расчете на 1 моль газа может быть переписано следующим образом:

$$pV = RT, \quad (XI)$$

где V — объем одного моля газа.

Это уравнение, по имени установившего его ученого, называется уравнением Клапейрона и является уравнением состояния идеального газа. Если в объеме газа v заключается не один, а n молей газа, то уравнение (XI) переписывается так:

$$pv = nRT. \quad (XII)$$

Уравнение Клапейрона является чрезвычайно важным для физической химии и термодинамики и область применения его обширна. Газовая постоянная R входит в целый ряд уравнений физики и физической химии.

Следует отдать себе отчет в численном значении газовой постоянной R . Само собой понятно, что значение существенно будет зависеть от того, в каких единицах выражены p и V .

а) Выразим давление p в атмосферах, V — в литрах. Тогда при 0°C и $p_0 = 1$ атм. $V_0 = 22,4$ л.

Таким образом:

$$R = \frac{p_0 V_0}{273} = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,0821 \text{ литр-атмосфер/моль-град.}$$

б) Выразим давление в динах на 1 см^2 , объем — в см^3 ; 1 атм. тогда выразится так:

$$p = 76 \cdot 13,5951 \cdot 980,7 = 1\,013\,300 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}.$$

76 — высота ртутного столба в сантиметрах,
13,5951 — удельный вес ртути при 0° ,
980,7 — ускорение силы тяжести.

Поэтому в единицах системы сантиметр-грамм-секунда газовая постоянная будет иметь следующее значение:

$$R = \frac{1013300 \cdot 22400}{273} = 8,313 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль-град.}}$$

в) Одна калория $= 4,18 \cdot 10^7$ эрг. Поэтому значение R в тепловых единицах будет:

$$R = \frac{8,3 \cdot 10^7}{4,18 \cdot 10^7} = 1,986 \text{ калории/моль-град.}$$

В уравнении состояния идеального газа произведение pV имеет размерность энергии или работы. Эта энергия пропорциональна, с одной

стороны, давлению p , а с другой — объему газа V . Этот вид энергии носит название объемной энергии. Таким образом у газов единственным видом энергии является объемная энергия.

Если свойство не зависит от веса молекулы и ее химической природы, а определяется исключительно числом молекул, то оно называется коллигативным. Следовательно, молярный объем газа и его молярная объемная энергия есть свойства коллигативные.

Уравнение (XII) применяется в различных методах определения молекулярного веса газов. Пусть имеется m граммов вещества, занимающего при T° и давлении p объем v .

Тогда:

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

где M — молярный вес газа, и уравнение (XII) может быть переписано так:

$$pv = \frac{m}{M} RT;$$

откуда:

$$M = \frac{mRT}{pv}. \quad (\text{XIII})$$

Это уравнение содержит четыре переменных (m , T , p , v). Обычно при определении молекулярных весов газов исходят из постоянной температуры (термостата, нагревательной бани и т. д.).

В методе Дюма на опыте определяется вес газа m при известных p и v . Для этого баллон взвешивается дважды, пустой и наполненный газом при известном давлении. Объем баллона определяется обычным способом (т. е. наполнением водой).

В методе В. Майера определяется объем v воздуха, вытесняемого из сосуда при превращении в пар m граммов жидкости. Воздух вытесняется в эвдиометр, охлаждается до температуры комнаты и определяется его объем. Давление при этой температуре определяется барометрически, так как равняется атмосферному давлению, за вычетом давления водяного пара.

Наконец, в методе Нернста определяется давление пара при известных m и v .

Приводим краткий обзор трех методов:

Задано	Определяется на опыте	Автор метода
$\left\{ \begin{array}{l} p, v \\ p, m \end{array} \right.$	m	Дюма
$\left\{ \begin{array}{l} p, v \\ v, m \end{array} \right.$	v	В. Майер
	p	Нернст

Концентрация газа

§ 6. Уравнение (XII) может быть переписано следующим образом:

$$p = \frac{n}{v} RT;$$

выражение $\frac{n}{v}$, получаемое делением числа молей газа на объем газа, называется концентрацией. Если v выражать в литрах, то концентрация газа выразится числом молей его в одном литре.

Концентрацию обозначают буквой c . Поэтому вышеприведенное уравнение может быть написано следующим образом:

$$p = RTc, \quad (\text{XIV})$$

т. е. давление газа прямо пропорционально абсолютной температуре и концентрации его.

Закон Дальтона

§ 7. Возьмем несколько различных газов, разделенных друг от друга перегородками, находящимися под одним и тем же давлением p и имеющих объемы $v_1, v_2, v_3 \dots$. Удалим перегородки, тогда с течением времени произойдет смешение газов. Вследствие этого каждый газ будет занимать один и тот же объем, равный сумме объемов всех газов до смешения, и давление каждого газа соответственно уменьшится. Давление отдельного газа в смеси газов носит название парциального давления. Дальтон установил закон, согласно которому сумма парциальных давлений равняется общему давлению. Этот закон является непосредственным следствием закона Бойля. Для каждого газа мы можем написать:

$$pv_1 = p_1v$$

$$pv_2 = p_2v,$$

* * * *

где $p_1, p_2 \dots$ — парциальные давления в смеси газов.

Складывая эти уравнения, имеем:

$$p(v_1 + v_2 + v_3 + \dots) = (p_1 + p_2 + p_3 + \dots)v$$

и так как:

$$v_1 + v_2 + v_3 + \dots = v,$$

то

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots$$

Молекулярно-кинетическая теория

§ 8. Чрезвычайно простые свойства идеальных газов, а также и реальных газов при некоторых условиях, изложенных выше, указывают на весьма простое механическое строение газообразной системы. Поэтому понятны попытки объяснить свойства газов при помощи простых и наглядных представлений. Первые попытки этого рода принадлежат еще Д. Бернулли (1738), Ломоносову (1748), Гирапасу (1823), Уотерстону (1845). Создание современной молекулярно-кинетической теории газов связано с работами Кренига (1856) и Клаузиуса (1857), за которыми в последующие десятилетия последовали работы Максвелла, Больцмана, О. Мейера и др.

Основной особенностью газообразного состояния является стремление газов заполнить равномерно всякое предоставленное им пространство.

Это стремление можно проще всего объяснить, предположив, что газ имеет молекулярное строение и что молекулы его находятся в вечном поступательном движении. Отсюда же вытекает, что притягательные силы между молекулами газа или отсутствуют или же недостаточны, чтобы удержать молекулы газа в равновесии. Это предположение объясняет равномерное заполнение газом пространства, равномерное распределение молекул нескольких сортов в смеси газов (диффузия газа) и другие особенности. Перейдем к изложению элементов кинетической теории газов.

Газообразная система состоит из огромного числа молекул, движущихся с большими скоростями. Молекулы представляются в виде упругих шариков, находящихся в вечном хаотическом движении. Направление движения молекулы является прямолинейным. Изменение направления движения происходит при столкновении молекулы с другой молекулой или со стенкой сосуда, заключающего газ. Поэтому каждая молекула проделывает при своем движении сложный зигзагообразный путь. Вследствие этого, как только газу предоставляется свободное пространство, тотчас же происходит перемещение молекул, и крайне быстро следует равномерное заполнение этого пространства газом. Равномерная плотность газа в любом объеме может быть объяснена именно хаотичностью движения молекул. Скорости молекул могут быть самыми разнообразными по величине, но для каждой данной температуры существует некоторая средняя скорость. Далее принимается, что для данной температуры средняя скорость молекул есть величина постоянная. Под средней скоростью молекул мы подразумеваем величину u , определяемую из выражения:

$$u = \sqrt{\frac{\omega_1^2 + \omega_2^2 + \dots + \omega_i^2}{i}},$$

где $\omega_1, \omega_2 \dots$ — скорости молекул газа при данных v и t , i — число молекул. Эта скорость называется средней квадратичной скоростью.

Во время движений по любым направлениям молекулы ударяются о стенки сосуда, от которых они отскакивают обратно в объем, представленный газу. Благодаря этим непрерывным толчкам газ оказывает давление на стенки сосуда.

Из этих представлений можно непосредственно получить качественно законы Бойля и Гей-Люссака. Очевидно, что давление газа будет тем больше, чем больше в единицу времени приходится ударов на 1 см^2 . Число ударов будет тем больше, чем больше заключается молекул в единице объема. Число молекул в единице объема есть концентрация газа, и, следовательно, давление газа пропорционально концентрации, что и представляет собой закон Бойля. Повышение температуры увеличивает скорость молекул газа и, следовательно, увеличивает число ударов и их силу о стенки сосуда в единицу времени. Поэтому с повышением температуры давление газа должно возрастать, что и является законом Гей-Люссака.

Можно получить и количественное выражение законов Бойля и Гей-Люссака, если предположить, что к отдельным молекулам строго применимы законы обычной механики.

В качестве примера разберем вычисление давления одноатомного газа. Масса молекул газа m . Молекулы имеют шарообразную форму. В 1 см^3 находится n молекул. Молекулы газа беспорядочно движутся в пространстве, занимаемом газом. При столкновении между собой и со стенками сосуда молекулы подчиняются законам удара упругих шаров. При рассмотрении мы будем пользоваться средней квадратичной скоростью.

Таким образом, нам необходимо связать величины p , v , T с новыми кинетическими переменными m , u , n .

Давление газа p есть сила, с которой он действует на единицу поверхности стенок сосуда. С точки зрения кинетической теории давление газа определяется следующим рассуждением. Поверхность стенки сосуда подвергается ударам молекул газа, которые, ударившись, отскакивают от стенки. Сила каждого удара одной молекулы легко определяется. При ударе молекулы о стенку она отдает стенке количество движения mu , а затем при упругом отражении получает от стенки равное, но с обратным знаком, количество движения. Следовательно, результатом удара будет приращение количества движения молекулы, равное $mu - (-mu) = 2mu$. Согласно второму закону Ньютона, изменение количества движения при ударе определяет силу этого удара. Поэтому величина $2mu$ на каждый удар представляет собой элемент давления газа.

Для того чтобы вычислить общее давление p на 1 см^2 поверхности, необходимо подсчитать число ударов, приходящихся на эту поверхность в течение одной секунды. Так как движение молекул является совершенно беспорядочным и ни одно направление движения не является преимущественным, можно упростить задачу, введя предположение, что из молекул, заключенных в 1 см^3 , в каждый момент движется по направлению к каждой из шести граней куба $\frac{n}{6}$ молекул.

Очевидно, что если скорость молекул равняется $u \frac{\text{см}}{\text{сек}}$, то в одну секунду на 1 см^2 поверхности падает $\frac{1}{6} nu$ ударов, причем молекулы получают приращение количества движения в 1 секунду, равное

$$\frac{1}{6} nu \cdot 2mu.$$

Эта величина, очевидно, равняется давлению газа:

$$p = \frac{1}{3} n \cdot mu^2. \quad (\text{XV})$$

Если рассматривать объем газа, равный $v \text{ см}^3$, то уравнение (XV) может быть переписано следующим образом:

$$pv = (nv) \cdot \frac{1}{3} mu^2. \quad (\text{XVI})$$

Если, далее, в объеме v содержится 1 моль газа, то уравнение (XVI) может быть выражено так:

$$pV = \frac{1}{3} Nmu^2. \quad (\text{XVII})$$

В этом уравнении величина N представляет число молекул в моле газа и носит название числа Авогадро.

Полученным уравнением можно воспользоваться для вычисления скоростей молекул, а также дать определение температуры с точки зрения кинетической теории. Для 1 моля газа справедливо уравнение Клапейрона $pV = RT$; тогда, комбинируя это уравнение с уравнением (XVII), находим:

$$\frac{1}{3} Nmu^2 = RT. \quad (\text{XVIII})$$

Так как Nm равняется молярному весу газа M , то

$$\frac{1}{3} Mu^2 = RT \quad (\text{XIX})$$

или

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (\text{XX})$$

Пользуясь этой формулой, можно вычислить средние квадратичные скорости молекул различных газов при различных температурах. При вычислении скорости в $\frac{\text{см}}{\text{сек.}}$ необходимо выражать R в абсолютных единицах:

$$u = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,313 \cdot 10^7 (t + 273)}{M}} \frac{\text{см}}{\text{сек.}}$$

Ниже приведены значения средней квадратичной скорости некоторых газов при 0°C в $\frac{\text{м}}{\text{сек.}}$:

	H_2	N_2	O_2
$u \dots \dots \dots$	1 838	493	461

Эта скорость оказывается огромной. Между тем масса газа перемещается в пространстве из одного пункта в другой во много раз медленнее. Причина этого в постоянном отклонении молекул от прямой пути, происходящем благодаря взаимным соударениям.

Из уравнения (XX) вытекает закон диффузии Грэма (1863). Плотность газа равняется:

$$d = \frac{M}{V} = p \cdot \frac{M}{RT}.$$

Сравнивая это выражение с уравнением (XX), получим:

$$u = \sqrt{\frac{3p}{d}},$$

т. е. скорость молекул газа обратно пропорциональна корню квадратному из плотности газа. Грэм установил, что скорость диффузии газа через узкое отверстие подчиняется этому закону.

Из уравнения (XVIII) можно определить среднюю кинетическую энергию молекулы газа:

$$E = \frac{mu^2}{2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N} \cdot T. \quad (\text{XXI})$$

Постоянная $\frac{R}{N}$ часто называется постоянной Больцмана и обозначается через k .

Для энергии моля газа соответственно имеем:

$$U = N \cdot \frac{mu^2}{2} = \frac{3}{2} RT. \quad (\text{XXII})$$

Значение энергии в калориях будет (полагая округленно $R = 2$ калориям/моль-градус):

$$U = 3T \text{ калорий на моль газа.}$$

Из уравнения (XXI) получим следующее выражение для температуры:

$$T = \frac{2}{3} E \cdot \frac{N}{R}.$$

Таким образом, абсолютная температура пропорциональна средней кинетической энергии E молекул идеального газа и поэтому служит мерой этой энергии. С точки зрения молекулярно-кинетической теории абсолютный нуль температуры может быть определен как температура, при которой кинетическая энергия молекул равняется нулю.

Можно показать, исходя из уравнения (XVII), необходимость принятия гипотезы Авогадро. Возьмем равные объемы нескольких газов при одинаковых давлениях. Пусть в равных объемах содержится $N_1, N_2, N_3 \dots$ молекул этих газов. Соответствующие молекулярные веса их будут $m_1, m_2, m_3 \dots$ и средние квадратичные скорости $u_1, u_2, u_3 \dots$; тогда на основании уравнения (XVII) находим:

$$pV = \frac{N_1 m_1 u_1^2}{3} = \frac{N_2 m_2 u_2^2}{3} = \frac{N_3 m_3 u_3^2}{3} = \dots$$

Если принять, что при одинаковых температурах средние кинетические энергии отдельных молекул различных газов одинаковы, как это вытекает из уравнения (XXI), то из предыдущего выражения как следствие получается закон Авогадро:

$$N_1 = N_2 = N_3 = \dots = N.$$

Из данных на странице 29 вытекает, что молекулы различных газов обладают огромными скоростями, порядка сотен метров в секунду. Между тем при наблюдении распространения газа, например при диффузии, мы получаем сравнительно ничтожные скорости. Этот факт представлял бы серьезный аргумент против кинетической теории, если не

детализировать дальше картины движения молекул газа. Можно предположить, что хотя молекулы действительно обладают указанной огромной скоростью, но вследствие непрерывных столкновений с другими молекулами отрезки, отвечающие свободному движению молекул, весьма малы. Следовательно, действительным путем молекулы является не длинная прямая линия, а чрезвычайно неправильная зигзагообразная линия, состоящая из коротких прямых. В силу этого молекула, несмотря на свою большую скорость, очень незначительно удаляется от своего первоначального положения. Свободным пробегом мы называем расстояние, проходимое молекулой от столкновения к столкновению с другой молекулой газа. Расстояния свободного пробега в газе разнообразны по своей величине, и можно определить только средний свободный пробег. Средний свободный пробег может быть определен из следующих элементарных соображений. Молекулы газа мы представляем себе как твердые шарики, не взаимодействующие друг с другом, за исключением момента столкновения. Газ достаточно разрежен, и, следовательно, тройные столкновения отсутствуют. Столкновением молекулы мы называем все случаи соударений, лежащих между двумя предельными возможностями: лобовой удар (рис. 5-а) и касание (рис. 5-б). Стрелками показано направление движения молекулы. Следовательно, поперечным сечением соударения двух одинаковых молекул является площадь диска радиуса d , где d — диаметр молекул, т. е. величина πd^2 .

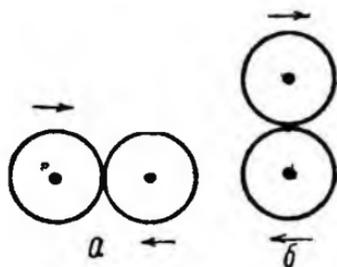


Рис. 5. Соударения двух молекул газа.

Если молекула движется со скоростью $w \frac{\text{см}}{\text{сек}}$, то в 1 сек. она столкнется с молекулами, заключающимися в объеме $w\pi d^2 \text{ см}^3$. Обозначая через n число молекул в 1 см^3 газа, получим для числа столкновений Z одной молекулы в 1 сек. формулу:

$$Z = n\pi d^2 w. \quad (\text{XXIII})$$

Свободный пробег L равняется:

$$L = \frac{w}{Z}. \quad (\text{XXIV})$$

Сравнение этих уравнений дает:

$$L = \frac{1}{n\pi d^2}. \quad (\text{XXV})$$

Это уравнение можно преобразовать, введя в него массу молекулы и плотность газа. Плотность газа ρ в нашем случае, очевидно, равняется (так как объем $= 1 \text{ см}^3$)

$$\rho = m \cdot n,$$

где m — масса молекулы, и уравнение (XXV) переходит в

$$L = \frac{m}{\pi a^2 s}. \quad (\text{XXVI})$$

Из этого уравнения вытекает, что длина свободного пробега обратно пропорциональна плотности газа, а следовательно, и давлению его. Определенные из уравнения (XXVI) значения среднего свободного пробега различных газов оказываются порядка 10^{-8} см при нормальных условиях.

Приведенные выше уравнения позволяют вычислить число столкновений молекул газа между собой. Эта величина играет важную роль при рассмотрении вопросов скорости химических реакций. Число столкновений оказывается порядка 10^{12} для различных веществ (в 1 л газа, выраженное в молях в минуту).

Дальнейшее уточнение кинетической теории связано с вопросом о том, являются ли скорости всех молекул газа одинаковыми. Мы с самого начала применяли термин «средняя скорость». Уже элементарные соображения приводят к заключению что непрерывные столкновения молекул друг с другом должны приводить к тому, что одни молекулы будут иметь большую, другие меньшую скорость, и в каждый данный момент в газе будут присутствовать молекулы с самыми разнообразными скоростями. Однако все наши рассуждения сохраняют свою силу, если определить скорость так, чтобы кинетическая энергия движения всех молекул, обладающих одинаковой скоростью u , равнялась кинетической энергии всех молекул, двигающихся с различными действительными скоростями w . Это было выполнено при определении скорости u как средней квадратичной скорости.

Максвелл вычислил распределение скоростей молекул в газе и пришел к закону распределения скоростей, который математически выражается следующим уравнением:

$$\frac{dn}{n} = \frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \cdot w^2 e^{-\frac{w^2}{\alpha^2}} \cdot dw,$$

где n — число молекул в единице объема, dn — число молекул, скорость которых лежит между w и $w + dw$, α — наиболее вероятная скорость, $\frac{dn}{n}$ — доля всех молекул, обладающих скоростью, лежащей между w и $w + dw$. Из уравнения Максвелла можно вычислить распределение скоростей в газе. В нижеследующей таблице 3 приведены результаты вычисления по закону Максвелла для кислорода при 0°C .

Графически закон Максвелла представлен на рисунке 6. Следует обратить внимание на то, что при повышении температуры увеличивается доля молекул, обладающих очень большими скоростями (линия АВ на рис. 6). При увеличении температуры на 10° доля молекул, обладающих большими скоростями, может увеличиться в несколько раз. Этот факт имеет большое значение для понимания изменения скорости химических реакций с температурой.

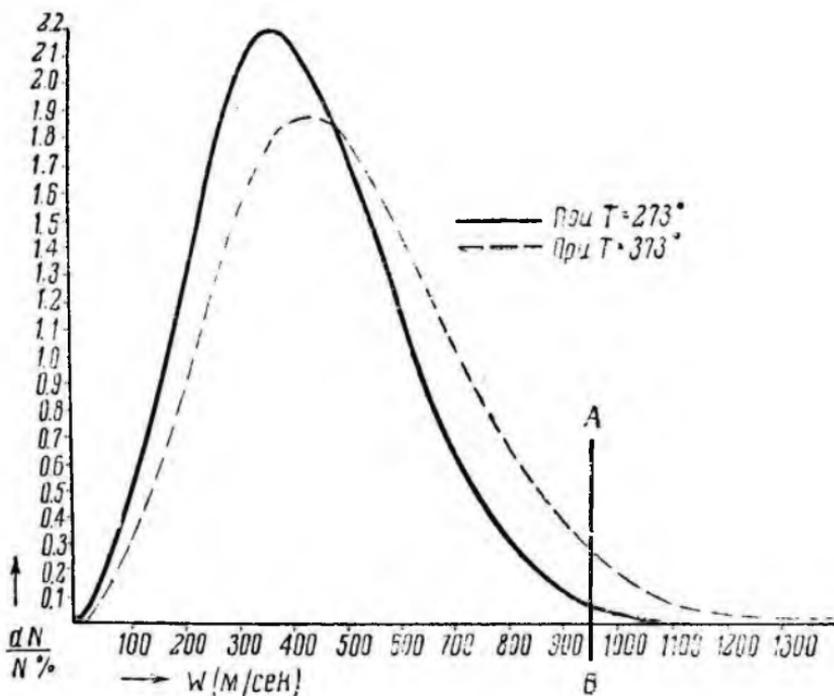


Рис. 6. Кривая распределения скоростей молекул газа по Максвеллу.

Таблица 3

Пределы скоростей (в метрах в секунду)	Число молекул, обладающих данными скоростями (в % от общего их числа)	Пределы скоростей (в метрах в секунду)	Число молекул, обладающих данными скоростями (в % от общего их числа)
Меньше 100	1,4	от 400 до 500	20,3
от 100 до 200	8,1	" 500 " 600	15,1
" 200 " 300	16,7	" 600 " 700	9,2
" 300 " 400	21,5	больше 700	7,7

При изучении газов мы встретились со следующими значениями скорости: средней квадратичной u , определяемой уравнением (XX), средней арифметической q и наиболее вероятной a , определяемой максимумом кривой Максвелла.

Приведенные данные показывают, что в газе примерно около половины молекул обладает скоростями, не сильно отклоняющимися от некоторой наиболее вероятной скорости. По Максвеллу, наиболее вероятная скорость a и средняя квадратичная скорость u связаны соотношением:

$$a = u \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,818u.$$

Средняя арифметическая скорость q

$$q = \frac{w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_i}{i}$$

связана со средней квадратичной скоростью u соотношением:

$$q = u \sqrt{\frac{8}{3\pi}} = 0,921 \cdot u,$$

т. е. $a < q < u$.

В таблице 4 сопоставлены значения средней квадратичной скорости u , средней арифметической скорости q и наиболее вероятной скорости a при 0° в $\frac{\text{м}}{\text{сек}}$:

Таблица 4

	u	q	a
	461	425	376
	493	453	402
	1838	1695	1502

Реальные газы

§ 9. Начиная со второй четверти XIX века, ряд ученых произвели исследование по вопросу, насколько точно реальные газы следуют закону Бойля. Эти исследования привели к заключению, что нет вообще ни одного реального газа, который точно следовал бы закону Бойля.

Для наглядного представления о характере отклонений от закона Бойля пользуются следующим методом: по оси абсцисс откладывают значения давления, по оси ординат — значения произведения pV . На рисунке 7 показан ход значений pV с давлением для воздуха при различных температурах. При высоких температурах мы имеем прямолинейное направление линий pV при переменном давлении p , что указывает на возрастание произведения пропорционально давлению. Следовательно, это изменение можно представить формулой вида:

$$pV = a + bp,$$

где a и b — две постоянные.

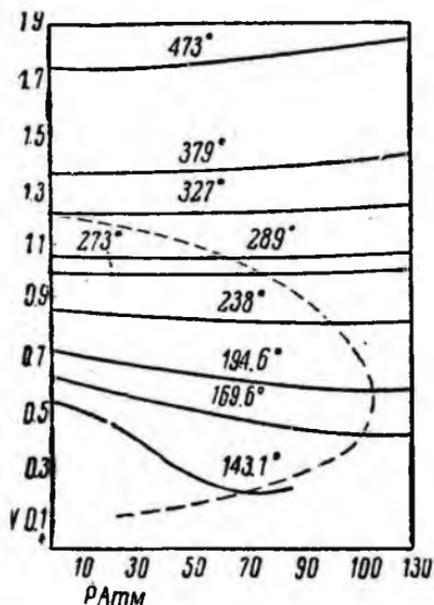


Рис. 7. Зависимость произведения pV от давления p .

Преобразовывая это уравнение, получаем:

$$p(v - b) = a. \quad (\text{XXVII})$$

Сравнивая это уравнение с уравнением закона Бойля, мы видим, что сильно сжатые газы при высоких температурах ведут себя отлично от газов, находящихся под слабым давлением при средних температурах, благодаря тому, что не весь объем газа обратно пропорционален давлению, т. е. объем газа разбивается как бы на две части: на сжимаемый объем $(v - b)$ и на несжимаемый объем b .

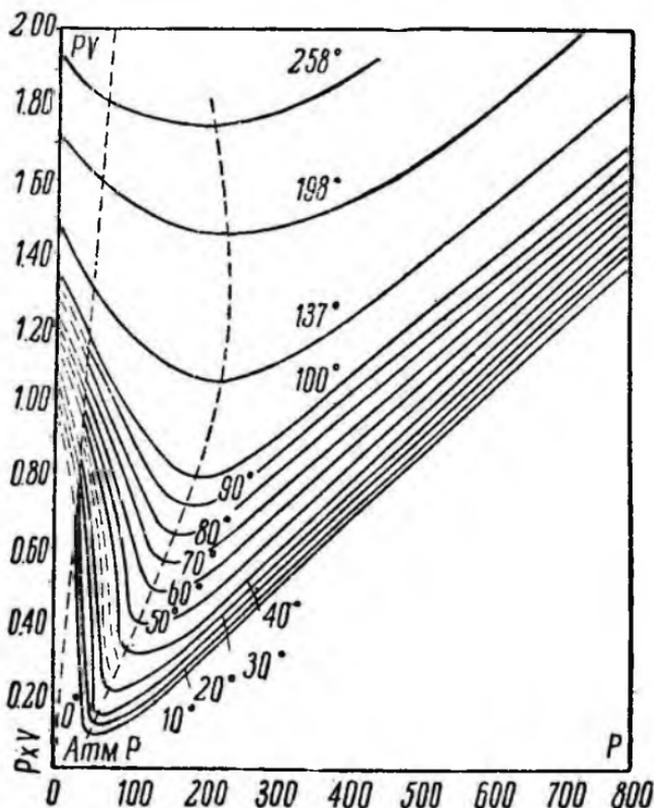


Рис. 8. Изотермы для газообразной углекислоты.

При средних температурах линия параллельна оси абсцисс, что указывает на полную приложимость закона Бойля. Температура, при которой реальный газ подчиняется закону Бойля, носит название «температуры Бойля». В данном случае для воздуха температура Бойля лежит около 328° абс. При низких температурах линии p_v идут вниз и, кроме того, характеризуются ясно выраженным минимумом. Отсюда следует, что сжимаемость реального газа при меньших давлениях влево от минимума больше, чем у идеального газа, а при высших давлениях, вправо от минимума, меньше.

На рисунке 8 приведены значения p_v в функции от p для углекислоты. Из рисунка видно, что отклонение углекислоты от поведения

идеального газа наиболее сильно проявляется в области низких температур. Отклонения реальных газов, как это можно видеть на примере углекислоты, наиболее велики при температурах, которые близко стоят к температуре сжижения газа.

То обстоятельство, что у реальных газов произведение pV при высоких температурах зависит линейно от p , а при низких температурах проходит через отчетливый минимум, указывает на то, что в уравнение идеального газа следует внести две поправки, и тогда это уравнение будет уравнением состояния реального газа. Впервые уравнение состояния реального газа было дано Ван-дер-Ваальсом, который исходил из следующих соображений. Тот несжимаемый объем, который был введен в уравнение (XXVII), представляет собой объем, пропорциональный собственному объему молекул. В основных положениях кинетической теории молекулы принимаются несжимаемыми, и поэтому свободное пространство, в котором могут двигаться молекулы, должно быть уменьшено на величину, пропорциональную несжимаемому объему молекул. Очевидно, что эта поправка будет ничтожна для разреженных газов. Наоборот, она делается заметной для сильно сжатых газов. Таким образом в уравнение состояния реального газа вместо объема v должна быть введена величина $v - b$. Вторая поправка связана с тем, что при уменьшении расстояния между молекулами начинают проявляться особые силы притяжения, которые получили название ван-дер-ваальсовых сил. Эти силы притяжения должны достигать заметных величин для сильно сжатых газов, в то время как для разреженных газов они практически не играют никакой роли. Благодаря наличию этих сил притяжения газ находится как бы под большим давлением. Поэтому вместо p в уравнение идеального газа должна быть введена величина $p + P$, где P представляет избыточное давление, обязанное притяжению молекул. Это давление получило название внутреннего давления.

Таким образом, по Ван-дер-Ваальсу, уравнение состояния реального газа будет иметь следующий вид:

$$(p + P)(v - b) = RT.$$

Внутреннее давление P не является величиной постоянной, а определяется взаимным расстоянием молекул газа. Ван-дер-Ваальс предположил, что внутреннее давление обратно пропорционально квадрату объема:

$$P = \frac{a}{V^2},$$

где a — постоянная.

Подставляя это значение в предыдущее уравнение, получим:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (\text{XXVIII})$$

что и представляет окончательное выражение уравнения Ван-дер-Ваальса.

Уравнение Ван-дер-Ваальса все же оказывается приближенным уравнением и не дает строгого количественного совпадения вычисленных величин и опытно установленных. Но качественно уравнение Ван-дер-

Ваальса правильно описывает поведение реальных газов. Кроме того, ценность уравнения Ван-дер-Ваальса значительна, так как в связи с ним в учение о реальных газах был введен ряд важных понятий: непрерывность жидкого и газообразного состояния, понятия о корреспондирующих состояниях вещества, понятие о внутреннем давлении, точное определение критической температуры. Изложение учения Ван-дер-Ваальса изучающий физическую химию может найти в более подробных курсах.

Критические явления

§ 10. Учение Ван-дер-Ваальса привело к заключению, что газообразное и жидкое состояние вещества является различным не по существу, но лишь по степени агрегации, которая преимущественно зависит главным образом от температуры и давления. Изменяя эти факторы, можно получить вещество в любом из этих состояний. Близкая связь между газообразным и жидким состоянием особенно ясно выступает при изучении перехода газов в жидкости и обратно.

Если нагревать какую-либо жидкость в замкнутом пространстве, то она образует все больше и больше пара, и плотность пара непрерывно возрастает с температурой. Плотность же самой жидкости все время уменьшается. При некоторой температуре плотности жидкости и пара станут одинаковыми, и поверхность раздела между обеими фазами исчезнет. Эта температура получила название критической температуры (Эндрьюс, 1869). Выше критической температуры вещество может существовать только в газообразном состоянии.

На рисунке 9 представлено соотношение между давлением (ордината) и объемом (абсцисса) пара и газа при высоких температурах. Пусть при температуре T в сосуде с поршнем находится ненасыщенный пар. При увеличении давления объем ненасыщенного пара уменьшается по кривой AB . В точке B пар насыщает пространство и начинается конденсация пара в жидкость. Прямая BDF , параллельная абсциссе, дает область сосуществования жидкой и парообразной фаз. В этом случае давление пара над жидкостью постоянно при данной температуре. В точке F пар целиком сконденсировался в жидкость, и круто уходящая ветвь FG дает зависимость объема жидкости от давления. По мере повышения температуры точки B и F сближаются и, наконец, сливаются (точка K) при

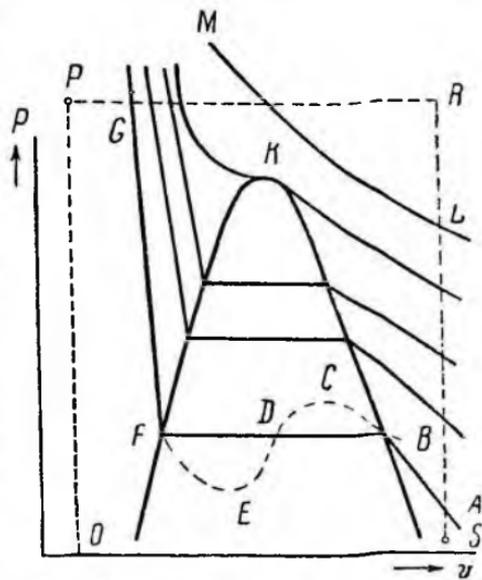


Рис. 9. Соотношения между объемом и давлением жидкости, пара и газа

критической температуре. Линия LM представляет уже изотерму газа. С повышением температуры форма изотерм газа все более приближается к равносторонней гиперболе. Уравнение Ван-дер-Ваальса асимптотически приближается к уравнению идеального газа.

Пунктирная линия BDF показывает область сосуществования жидкости и пара. Влево от этой области существует только жидкость, а вправо — только пар.

Указанные соображения показывают, что можно осуществить непрерывный переход жидкости в пар и обратно, без появления расслаивания системы на две фазы. Если сосуд, целиком заполненный жидкостью (например жидкой углекислотой) при некоторой температуре (точка o), нагреть при постоянном объеме до температуры выше критической (точка P), затем расширить до большого объема (точка R) и, наконец, охладить до прежней температуры (точка S), то переход жидкости в пар произойдет без промежуточного сосуществования двух фаз — жидкой и парообразной.

С точки зрения теории Ван-дер-Ваальса критические явления объясняются следующим образом. Критическая температура определяет состояние системы, при которой действие сил межмолекулярного притяжения уравновешивается действием живой силы молекул, связанной с тепловым движением их. Ниже критической температуры первое действие превалирует над вторым.

Опыты над превращением газов в жидкое состояние также приводят к понятию о критической температуре. Сжижение некоторых газов удавалось легко, при сжижении же других встретились значительные трудности. Еще Фарадей показал, что для успеха сжижения газа необходимо соблюдать два условия: высокие давления и низкие температуры. С помощью весьма простого опыта им был превращен ряд газов в жидкое состояние. Фарадею не удалось сжижение лишь H_2 , O_2 , N_2 , CO , NO , которые получили название постоянных газов. При этом главное внимание обращалось на применение высоких давлений. Впервые Д. И. Менделеевым (1863) и Андриусом (1869) было установлено, что для каждого газа существует температура, выше которой он не может быть обращен в жидкое состояние, как бы сильно его ни сжимать. Эта температура была им названа критической температурой. Чтобы достичь сжижения газа, необходимо охладить его ниже критической температуры или, по крайней мере, до критической температуры. Минимальное давление, которое достаточно для того, чтобы при критической температуре превратить газ в жидкое состояние, было названо критическим давлением. Из этих опытов стало ясным, что главное внимание надо было бы обратить на получение не высоких давлений, но низких температур. Таким образом удалось превратить все постоянные газы в жидкость и далее в твердое состояние, и достичь самых низких температур. Результаты последних опытов Кэзона показали, что можно достичь температуры, которая только на несколько десятых градуса лежит выше температуры абсолютного нуля. В нижеследующей таблице приведены значения критических температур в градусах C и в абсолютной шкале для некоторых веществ:

	t_k	T_k		t_k	T_k
He	— 267°,8	5°,3	CO	— 139°,5	133°,6
H ₂	— 239°,9	33°,2	CO ₂	+ 31°,1	304°,1
N ₂	— 146°,0	127°,0	H ₂ O	+ 374°,0	647°,0
O ₂	— 118°,8	154°,3			

В. УЧЕНИЕ О ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Основная характеристика жидкого состояния

§ 1. Газообразное состояние вещества отличается от жидкого и твердого состояния тем, что у обоих последних нет таких свойств, которые для всех веществ, находящихся в данном агрегатном состоянии, изменялись по одному и тому же закону, как это имеет место, например, в отношении влияния давления и температуры на объем газа¹. Количественно одинаковое влияние давления и температуры на объем жидкостей и твердых веществ отсутствует потому, что жидкости и твердые вещества обладают собственным объемом. Других отличий между газами и жидкостями не существует. Это особенно отчетливо проявляется, если рассматривать газ в сильно сжатом состоянии при низкой температуре. При этом почти совершенно исчезает различие в физических свойствах сильно сжатых газов и жидкостей, если сравнивать их при не слишком различных температурах. Особенно замечательным является то, что для жидкостей с известной степенью приближения¹ выполняется уравнение Ван-дер-Ваальса или во всяком случае уравнение, подобное ему. Так, например, уравнение Ван-дер-Ваальса действительно правильно передает зависимость объема сжиженных газов от давления при температурах, не слишком удаленных вниз от температуры сжижения.

Как было показано Тамманном, при очень высоких давлениях для жидкостей справедливо уравнение, напоминающее уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$(p + P)(v - v_{\infty}) = KT.$$

В этом уравнении P представляет внутреннее давление жидкостей, обусловленное силой молекулярного притяжения и для жидкостей представляющее величину постоянную, v_{∞} — объем жидкости при бесконечно большом давлении и K — постоянную величину, найденную из опыта. Отличие от уравнения Ван-дер-Ваальса заключается в том, что постоянная K не равняется газовой постоянной R . Минимальный объем представляет собой некоторую константу, которая, однако, не совпадает с собственным объемом молекул, как это можно было предположить. Поэтому уравнение состояния жидкостей, предложенное Тамманном, является чисто эмпирическим уравнением. До настоящего времени не установлено уравнение состояния реальной жидкости, и поэтому приложение термодинамических методов к жидкостям незначительно. Обычно физическое состояние жидкостей интерпретируется, главным образом исходя из положений молекулярно-кинетической теории.

Мы рассмотрим некоторые главнейшие свойства жидкостей.

¹ Это полностью справедливо для жидкостей и для твердых веществ при не слишком низких температурах.

Объемные соотношения жидкостей

§ 2. Жидкости обладают собственным объемом, который является малым по сравнению с объемом газа при той же температуре, если рассматривать жидкости и газы вдали от критической температуры. В отношении влияния давления на объем, жидкости отличаются от газов тем, что не существует однообразного закона, по которому объем жидкости изменялся бы от внешнего давления, как это имеет место у газов, а, во-вторых, сжимаемость жидкостей очень мала. С увеличением давления жидкость сжимается все меньше и меньше.

Аналогичные замечания можно сделать и в отношении зависимости объема жидкости от температуры. Расширение жидкостей при повышении температуры очень зависит от природы жидкости и не может быть рассмотрено с общей точки зрения.

Важное соотношение между молярным объемом, строением и составом молекул было установлено Коппом (1848) и рядом других исследователей. Молярный объем жидкости получается делением молярного веса жидкости на ее плотность:

$$V = \frac{M}{d}.$$

Молярный объем жидкостей является различным для разных жидкостей и не представляет величину постоянную, как это имеет место у газов. Далее, молярный объем жидкостей отличается от молярного объема газов еще и тем, что он приблизительно равен сумме атомных объемов элементов, входящих в состав молекулы. Эта закономерность особенно отчетливо проявляется, если рассматривать молярные объемы жидкостей при температурах кипения. Те физические свойства молекулы, которые получаются суммированием свойств атомов, входящих в молекулу, получили название аддитивных свойств. Таким образом, молярный объем жидкостей есть свойство аддитивное, в то время как молярный объем газов есть свойство коллигативное.

Основной прием, которым можно доказать аддитивность свойства, сводится к следующему. Если постоянной разнице в составе соответствует одна и та же разница в свойстве, то это свойство является аддитивным. Сравним молярные объемы соединений, составляющих гомологический ряд.

Таблица 6

Вещество	Молярный объем	Разница
Муравьиная кислота	41,8	
Уксусная	63,5 >	21,7
Пропионовая	85,4 >	21,9
Масляная	106,6 >	21,2
Валериановая	130,3 >	23,7
Муравьино-этиловый эфир	85,4	—
Уксусно-этиловый	107,6 >	22,2
Пропионово-этиловый	125,8 >	18,2
Масляно-этиловый	149,1 >	23,3

Из этих данных можно установить, что вхождению в молекулу CH_2 группы соответствует в среднем увеличение объема на 22 см^3 .

Далее, можно показать, что замена одного атома углерода двумя атомами водорода почти не изменяет молярного объема. Из этих данных можно определить числа для некоторых атомных объемов. Если вхождению CH_2 отвечает приращение объема на 22, а объем С равен объему 2Н, то 22, разделенное пополам, дает объем для С и для двух атомов водорода. Следовательно, атомный объем $\text{C} = 11$, а атомный объем $\text{H} = 5,5$. Таким образом, для углеводорода формулы C_nH_m молярный объем может быть вычислен по уравнению:

$$V = n \cdot 11 + m \cdot 5,5 = \left(n + \frac{m}{2} \right) \cdot 11.$$

Дальнейшие исследования показали, что строение молекулы также отражается на молярном объеме. Хотя многие изомеры и имеют почти одинаковые молярные объемы, но очень часто при различной химической функции некоторых атомов изомерные молекулы обладают различными объемами. Так, например, кислород гидроксильной группы имеет молярный объем, равный 7,8; кислород карбонильной группы имеет объем, равный 12,2, и т. п. Таким образом, нужно признать, что строение молекулы имеет большое влияние на молярный объем. Эти влияния получили название конститутивных влияний, т. е. зависящих от конституции, или строения молекулы. Молярный объем жидкостей является свойством аддитивным, но подверженным конститутивным влияниям.

Поверхностное натяжение жидкостей

§ 3. Характерным отличием жидкостей от газа является наличие у жидкости поверхности, которая ограничивает жидкость, если представленный ей объем больше того, который она занимает при данных условиях. Если рассматривать поверхность большой массы жидкости, то она кажется плоской, однако это является следствием действующей на жидкость силы тяжести. Если исключить силу тяжести, то обнаружится стремление жидкости по возможности уменьшить свою поверхность. Так как стремление увеличить каким-либо способом поверхность жидкости встречает сопротивление со стороны жидкости, для преодоления которого необходимо затрачивать некоторую работу, то очевидно, что при уменьшении поверхности жидкости работа выигрывается. Из этого следует, что поверхность жидкости обладает некоторым запасом энергии. С изменением поверхности изменяется и величина этой энергии. Этот род энергии получил название поверхностной энергии. Для жидкостей особенно характерным является наличие поверхностной энергии, в то время как для газа наиболее важной является объемная энергия. Наиболее интересным является тот факт, что поверхностная энергия жидкости подчиняется закону, аналогичному закону для объемной энергии газа.

Итак, увеличение поверхности жидкости требует затраты некоторой работы. Величина работы, необходимой для увеличения поверхности

жидкости на 1 см^2 , служит мерой поверхностной энергии; она называется коэффициентом поверхностного натяжения (γ) и выражается в эрг/см^2 или в динах/см .

Перейдем теперь к рассмотрению методов определения поверхностного натяжения жидкостей. Если стеклянный капилляр радиуса r погружен в жидкость, то в случае полного смачивания жидкостью стенок капилляра наблюдается некоторый подъем жидкости в капилляре. Очевидно, что жидкость поднимается в капилляре на высоту, при которой сила поверхностного натяжения будет уравновешена весом поднявшегося столба жидкости (рис. 10).

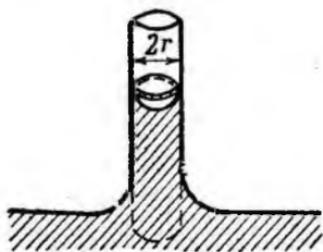


Рис. 10. Схема для вычисления поверхностного натяжения.

Так как на 1 см окружности жидкости внутри капилляра действует сила, равная коэффициенту поверхностного натяжения γ , то сила поверхностного натяжения по всей окружности будет равна $2\pi r\gamma$. Вес столба жидкости будет равняться $\pi r^2 dhg$, где d — плотность жидкости, h — высота подъема и g — ускорение силы тяжести. Отсюда находим:

$$2\pi r\gamma = \pi r^2 dhg$$

или

$$\gamma = \frac{rhdg}{2}. \quad (\text{XXIX})$$

Уравнение (XXIX) позволяет определить коэффициент поверхностного натяжения из капиллярного подъема жидкости.

В полученном уравнении произведение rh носит название постоянной Пуассона и обозначается через a^2 .

Подставляя ее в последнее уравнение, получаем:

$$\gamma = \frac{1}{2} a^2 dg.$$

Постоянная Пуассона a^2 равняется:

$$a^2 = h \text{ если } r = 1,$$

т. е. постоянная Пуассона представляет высоту поднятия жидкости в капилляре при $r = 1 \text{ см}$.

Уравнение (XXIX) позволяет определить коэффициент поверхностного натяжения из капиллярного подъема.

Другой метод измерения поверхностного натяжения состоит в определении веса капель, удерживаемых данной окружностью. В момент отрыва капли вес ее равен поверхностному натяжению по окружности. Если W есть вес наибольшей из капель, удерживаемых ровной горизонтальной поверхностью круга ϵ радиусом r , то:

$$W = \gamma \cdot 2\pi r,$$

где $W = \text{массе} \times \text{ускорение силы тяжести}$, и отсюда:

$$\gamma = \frac{W}{2\pi r}. \quad (\text{XXX})$$

При капельном методе учитывается число капель на определенный объем или средний вес капель. На этом принципе построен стагагмометр Траубе, позволяющий лишь грубо определить поверхностное натяжение. При точных исследованиях учитывается объем каждой падающей капли и берется средняя величина. Недостатком метода является то, что при падении капля не вполне отделяется от поверхности круга, но некоторая часть ее остается на нем.

В таблице 7 приведены значения коэффициента поверхностного натяжения γ и постоянной Пуассона a^2 для некоторых жидкостей.

Т а б л и ц а 7

Жидкость	Температура	γ	a^2
Ртуть	18°	505	7,60
Вода	0°	75,49	15,40
Спирт	20°	22,03	5,89
Эфир.	20°	16,49	4,72
Бензол.	11,2°	29,21	6,71
Хлороформ	10,2°	27,62	3,73
Сероуглерод	19,4°	33,58	5,40

Правило Этвеша — Рамзая

§ 4. При повышении температуры поверхностное натяжение жидкостей падает по линейному закону:

$$\gamma = \gamma_0 (1 - \beta T)$$

и в критической температуре, как было показано Менделеевым (1864), делается равным нулю. Подобно тому, как при изучении свойств газов, в частности объема их, отсчет температуры удобно производить от точки, при которой объем равняется нулю, так и при изучении свойств, связанных с поверхностным натяжением, удобно отсчет температуры производить от точки, при которой поверхностное натяжение равняется нулю. Поэтому целесообразно в уравнение, где фигурирует поверхностное натяжение, вводить разность $T_k - T$; T_k — критическая температура, T — температура, при которой определено поверхностное натяжение. Коэффициент γ представляет поверхностную энергию, рассчитанную на 1 см². Целесообразно искать закономерностей для поверхностной энергии, рассчитанной на поверхность, содержащую одинаковое число молекул. Величиной, удовлетворяющей этому условию, является произведение $\gamma V^{\frac{2}{3}}$, где V — молярный объем. Величина $\gamma V^{\frac{2}{3}}$ получила название молярной поверхностной энергии.

Этвеш (1886) предложил следующее уравнение для зависимости молярной поверхностной энергии от температуры:

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = k(T_k - T),$$

где k — коэффициент, одинаковый для всех жидкостей.

Рамзай и Шильдс (1893) подтвердили уравнение Этвеша со следующим небольшим видоизменением. Так как вблизи критической температуры падение поверхностного натяжения замедляется и не следует больше линейному закону, справедливому при более низких температурах, то вместо $T_k - T$ эти ученые вводят $T_k - T - \Delta = \tau$, где Δ — некоторый поправочный член порядка $6-8^\circ$:

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = k(T_k - T - \Delta). \quad (\text{XXXI})$$

Физический смысл этого уравнения следующий. Величина $\gamma V^{\frac{2}{3}}$ равняется молярной поверхностной энергии и представляет работу, необходимую для создания поверхности, равной $V^{\frac{2}{3}} \text{ см}^2$. Эта работа, во-первых, не зависит от природы жидкости и, следовательно, является свойством коллигативным, а во-вторых, пропорциональна температуре τ , т. е. имеется большая аналогия этого уравнения с уравнением состояния газа:

$$\gamma \cdot V^{\frac{2}{3}} = k\tau; \quad pV = RT.$$

Для газа также объемная энергия пропорциональна абсолютной температуре и есть свойство коллигативное.

Коэффициент k для разных жидкостей имеет одно и то же значение, равное 2,12. Однако некоторые жидкости (вода, спирты, органические кислоты) показывают отклонения от уравнения (XXXI) в том смысле, что коэффициент k имеет для них меньшее значение. Причина этого может быть объяснена, исходя из следующих соображений. В уравнение Этвеша — Рамзая входит молярный вес жидкости, который поэтому может быть определен из измерений поверхностного натяжения. Очевидно, что если k меньше, чем 2,12, то принятый молярный вес, вычисляемый из химической формулы, не соответствует тому молярному весу, который имеет данная жидкость, и кроме того, реальный молярный вес жидкости больше, чем тот, который отвечает простейшей химической формуле. Если молекулы жидкости построены из нескольких простых молекул, то мы говорим о явлении ассоциации, и такие жидкости получили название ассоциированных. Те жидкости, для которых молярный вес отвечает простейшей химической формуле, получили название неассоциированных. Коэффициент, показывающий отношение реального молярного веса жидкости к молярному весу, вычисляемому из химической формулы соединения, получил название фактора ассоциации.

Для ассоциированных жидкостей уравнение Этвеша — Рамзая принимает поэтому следующий вид:

$$\gamma(xV)^{\frac{2}{3}} = k(T_k - T - \Delta), \quad (\text{XXXII})$$

где x — фактор ассоциации.

Полученные данные показывают, что, например, молекулы жидкой муравьиной кислоты ассоциированы в комплекс примерно из трех простых молекул; молекулы жидкой воды также состоят из двух или трех простых молекул.

Интересно то, что с повышением температуры молярный вес падает, т. е. сложные молекулы распадаются на более простые.

Необходимо отметить, что уравнение Этвеша — Рамзая не может считаться совершенно правильным, так как для многих веществ коэффициент k больше 2,12, что должно быть объяснено диссоциацией молекул. Однако химическая природа этих соединений не допускает такого объяснения.

Правило Кистяковского

§ 5. Более простую зависимость установил Кистяковский (1902) между постоянной Пуассона при температуре кипения жидкости, молярным весом жидкости и температурой кипения. Эта зависимость имеет следующий вид:

$$Ma^2 = K_s T_s. \quad (\text{XXXIII})$$

В уравнении Кистяковского Ma^2 — молярный подъем жидкости, a^2 — постоянная Пуассона, M — молярный вес жидкости, T_s — температура кипения жидкости и K_s — величина, которая для неассоциированных и мало ассоциированных жидкостей близка к 0,0116.

В таблице 8 приведены данные, подтверждающие правило Кистяковского.

Таблица 8

Вещество	T_s	a^2	$K_s = \frac{Ma^2}{T_s}$
Бром	332	0,02393	0,0115
Бензол	353	0,05245	0,0113
Хлорбензол	405	0,04120	0,0114
Иодбензол	461	0,02674	0,0118
Дифенил	528	0,04040	0,0118

Правило Кистяковского является приближенным. Константа K_s зависит от температуры кипения жидкости. Это уравнение имеет важное значение для теории жидкого состояния, так как позволяет отличать ассоциированные жидкости от неассоциированных.

Парахор

§ 6. В предыдущих двух параграфах были рассмотрены два свойства жидкостей: молярная поверхностная энергия $\gamma V^{\frac{2}{3}}$ и молярный подъем Ma^2 , которые являются коллигативными свойствами. Как показал Сегден,

из поверхностного натяжения можно получить функцию, обладающую аддитивными свойствами.

Для зависимости поверхностного натяжения от температуры Бачинский (1922) и Мак-Леод (1924) установили следующую формулу:

$$\gamma = C(d - \delta)^4, \quad (\text{XXXIV})$$

где d — плотность жидкости, δ — плотность пара, C — постоянная величина.

Из уравнения (XXXIV) находим:

$$C^{\frac{1}{4}} = \frac{\gamma^{\frac{1}{4}}}{d - \delta}$$

Если величину $C^{\frac{1}{4}}$ помножить на молярный вес M , то:

$$P = MC^{\frac{1}{4}} = \frac{M}{d - \delta} \cdot \gamma^{\frac{1}{4}}. \quad (\text{XXXV})$$

Полученная величина, называемая парахором, не будет зависеть от температуры в пределах применимости уравнения (XXXIV). При обычных температурах плотностью пара δ можно пренебречь по сравнению с плотностью жидкости d , и парахор:

$$P = \frac{M}{d} \cdot \gamma^{\frac{1}{4}} = V \cdot \gamma^{\frac{1}{4}} \quad (\text{XXXVI})$$

представляет молярный объем жидкости, помноженный на корень четвертой степени из поверхностного натяжения. Парахор представляет молярный объем жидкости при температурах с одинаковыми поверхностными натяжениями. В частности, если поверхностное натяжение равняется 1, то парахор представляет молярный объем при температуре, когда поверхностное натяжение равняется 1.

Парахор обладает аддитивными свойствами, как и молярный объем при температуре кипения. Для установления аддитивных свойств парахора можно воспользоваться общим приемом изучения аддитивных свойств, данным Коппом. В таблице 9 приведены парахоры для насыщенных углеводородов.

Т а б л и ц а 9

Вещество	P	Разность
Этан C_2H_6	110,5	
Пропан C_3H_8	150,8 >	40,3
Гексан C_6H_{14}	270,1 >	$39,8 \times 3$
Гептан C_7H_{16}	309,3 >	39,2
Октан C_8H_{18}	345,0 >	35,7
Декан $C_{10}H_{22}$	423,2 >	$39,1 \times 2$

Как среднее для группы CH_2 получаем $P=39$. Значение парахора для 2H можно получить путем вычитания из парахора соединения величины $n \cdot 39$, где n — число атомов углерода в соединении. Как среднее для парахора 2H получаем 34,2. Вычитая 34,2 из 39, находим парахор углерода.

Таким образом,

$$\begin{aligned}P(\text{C}) &= 4,8, \\P(\text{H}) &= 17,1.\end{aligned}$$

Этот прием позволяет определить парахоры и всех остальных атомов. Кроме приведенных выше парахоров для углерода и водорода, приведем парахоры следующих атомов:

$$P(\text{N})=12,5, \quad P(\text{O})=20, \quad P(\text{Cl})=54,3, \quad P(\text{S})=48,2.$$

Парахор сильно подвержен конститутивным влияниям и поэтому может быть использован при выяснении строения молекул. Так, например, тройной связи соответствует парахор 46,6, двойной связи — 23,2, шестичленному кольцу — 17,0 и т. д. Эта особенность парахора широко используется в органической химии при определении строения.

Внутреннее трение жидкостей

§ 7. Мы рассматривали жидкости как тела, принимающие какую угодно форму в зависимости от сосуда, в который они помещены. Однако изменение формы жидкости требует работы, которая в большинстве случаев хотя незначительна, но допускает измерение. Величина работы, необходимой для изменения формы жидкости, измеряется их внутренним трением. Внутреннее трение, или вязкость, жидкости определяется:

- 1) сопротивлением, которое испытывает твердое вещество при движении внутри жидкости, и
- 2) трением жидкости, текущей по твердому телу, например по капилляру.

Если внутри жидкости возьмем два слоя, каждый с поверхностью s , находящейся на расстоянии x друг от друга, то, чтобы передвинуть один из них параллельно другому со скоростью u , необходимо приложить силу:

$$F = \eta \cdot \frac{s}{x} \cdot u.$$

Здесь η называется коэффициентом внутреннего трения. Следовательно, коэффициент внутреннего трения есть сила, необходимая для передвижения слоя жидкости в 1 см^2 со скоростью 1 см/сек . относительно другого такого же слоя, находящегося на расстоянии 1 см от первого.

Для измерения внутреннего трения наблюдают истечение жидкости из капилляра и замечают время истечения.

Если r — радиус капилляра, l — длина капилляра, v — объем про-

текшей жидкости, p — давление истечения, то, по Пуазейлю (1843), коэффициент внутреннего трения определяется уравнением:

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8vl} pt. \quad (\text{XXXVII})$$

Так как определение абсолютных значений внутреннего трения довольно затруднительно, то обычно довольствуются относительными величинами внутреннего трения, определенными по отношению к какому-либо веществу, взятому в качестве стандарта. Таковым веществом берут воду. Внутреннее трение воды изучено в широком интервале температур весьма точно. В таблице 10 приведены значения внутреннего трения воды при различных температурах.

Таблица 10

Температура (°C)	η	Температура (°C)	η
0°	0,017800	40°	0,006588
15°	0,011336	60°	0,004732
20°	0,010051	80°	0,003655
25°	0,0089490	100°	0,002945

Определяют время истечения одинаковых объемов воды и испытуемой жидкости через капилляр с одинаковой длиной и диаметром. Если обе жидкости вытекают под собственным давлением, то отношение p и p_w можно заменить отношением их плотностей d и d_w (индекс w относится к воде). Тогда имеем:

$$\eta = \frac{\pi r^4}{8vl} td; \quad \eta_w = \frac{\pi r^4}{8vl} t_w d_w;$$

откуда:

$$\eta = \eta_w \cdot \frac{d}{d_w} \cdot \frac{t}{t_w}. \quad (\text{XXXVIII})$$

Необходимо отметить, что закон Пуазейля является справедливым до тех пор, пока скорость не превышает известного предела.

Второй способ определения внутреннего трения основан на наблюдении падения твердого шарика в жидкости. Если в жидкость поместим небольшой шарик из материала более плотного, чем жидкость, то под влиянием силы тяжести шарик падает на дно. Скорость падения шарика определяется формулой Стокса:

$$R = 6\pi\eta ru, \quad (\text{XXXIX})$$

где R — сопротивление среды, η — коэффициент внутреннего трения, u — скорость равномерного падения шарика в см/сек., r — радиус шарика.

Если плотность вещества шарика обозначим через d , плотность жидкости через δ , то вес шарика в жидкости будет равняться:

$$W = \frac{4}{3} \pi r^3 (d - \delta) g,$$

где g — ускорение силы тяжести.

Приравнивая вес шарика W силе сопротивления R , находим:

$$6\pi\eta ru = \frac{4}{3} \pi r^3 (d - \delta) g,$$

откуда:

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{(d - \delta) g r^2}{\eta}. \quad (\text{XL})$$

По этой формуле можно, измеряя скорость падения шарика, определить внутреннее трение жидкости.

Формула Стокса имеет очень большое значение, так как она связывает ряд важных величин. Например, если известны внутреннее трение и скорость падения шарика, то можно определить радиус шарика, или при известных значениях можно определить плотность шарика. Формула Стокса была применена при изучении броуновского движения коллоидных частиц (Эйнштейн, 1905), при определении заряда электрона (Милликен, 1911), при изучении движения ионов (Борн, 1920; Дебай и Гюккель, 1925) и при решении ряда других вопросов.

Термические свойства жидкостей

§ 8. Многие жидкости, характеризующиеся значительной летучестью, при стоянии открытыми на воздухе испаряются, превращаясь в пар. Если испарение жидкости производить в барометрической пустоте, то оно будет происходить до тех пор, пока давление пара жидкости, находящейся в соприкосновении с жидкостью, не достигнет максимальной величины, вполне определенной для данной температуры. Это давление и будет упругостью насыщенного пара. Если испарение происходит в пространстве, занятом другим газом, то жидкость испаряется до тех пор, пока давление ее паров не станет равным упругости ее насыщенного пара. Это давление будет парциальным давлением паров данной жидкости в смеси газов и паров над жидкостью. Насыщенный пар имеет постоянное давление при данной температуре, а при сжатии его часть пара конденсируется в жидкость, причем давление насыщенного пара не изменяется. Величина упругости пара быстро растет с возрастанием температуры, так что кривая упругости насыщенного пара будет сильно выпуклой к оси температур. Температура, при которой давление насыщенного пара равняется внешнему давлению, называется температурой кипения.

При понижении температуры упругость пара жидкости падает и в момент появления кристаллов твердого вещества, образовавшегося при затвердевании жидкостей, достигает некоторого значения, которое сохраняется неизменным до тех пор, пока в равновесии находится жидкая и твердая фазы.

После того как вся жидкость затвердеет, давление пара твердой фазы, при понижении температуры, изменяется по другой кривой, спадающей более круто. Эти соотношения представлены на рисунке 11.

Таким образом, точка плавления есть температура, при которой давление пара твердой фазы и давление пара жидкости совпадают.

Во время кипения жидкости для превращения ее в пар при неизменной температуре необходима затрата некоторого количества тепла. Это тепло носит название скрытой теплоты испарения. Обратное, при конденсации паров в жидкость это скрытое тепло испарения выделяется и обуславливает постоянство температуры пара. То же самое имеет место и при превращении жидкости в твердое тело. При затвердевании жидкостей выделяется скрытое тепло плавления, и обратно, для того, чтобы расплавить твердое тело, необходимо затратить ту же скрытую теплоту плавления.

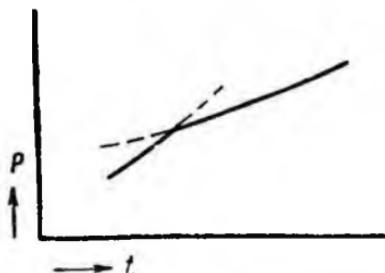


Рис. 11. Кривые упругости пара жидкой и твердой фазы вблизи точки плавления.

Скрытые теплоты плавления и парообразования, рассчитанные на 1 г вещества, носят название удельных теплот (λ). При помножении молярного веса на удельную теплоту плавления получаем молярную теплоту плавления ($M\lambda_e$). Аналогичным образом имеем молярную теплоту парообразования ($M\lambda_s$).

Молярные теплоты парообразования подчиняются правилу Трутона, согласно которому молярная теплота парообразования при температуре кипения пропорциональна абсолютной температуре кипения:

$$\frac{M\lambda_s}{T_s} = \text{const} = 21,5.$$

В нижеследующей таблице приведены значения константы Трутона для некоторых веществ.

Таблица 11

Вещество	$M\lambda_e$	T_s	const
Гелий	22	4,21	5,2
Азот	1 333	77,25	17,3
Аммиак	1 628	90,10	18,1
Сероуглерод	6 391	319,30	20,0
Метиллацетат	7 267	330,20	22,0
Этилацетат	7 710	350,20	22,0
Анилин	9 655	457,00	21,1
Вода	9 700	373,10	26,0
Этиловый спирт	9 410	351,40	25,4

Для низкокипящих веществ константа Трутона мала. Ассоциированные вещества (вода, этиловый спирт) дают повышенные значения константы. Это указывает на то, что часть теплоты при испарении затрачивается на диссоциацию ассоциированных молекул.

Аналогичное правило установил Вальден для молярной теплоты плавления:

$$\frac{M\lambda_e}{T_e} = \text{const} = 2,2.$$

Вещество	M_0	T_0	const
Аргон	268	83,8	3,20
Ртуть	564	234	2,35
Натрий	730	370	1,97
Свинец	1 150	600	1,92
Алюминий	2 080	930	2,23
Мель	2 730	1 356	2,02

О скрытых теплотах плавления и парообразования более подробно см. главу IV „Термохимия“.

Кинетическая теория жидкостей

§ 9. Подобно молекулам газа молекулы жидкости также находятся в движении, но характер этого движения отличается от движения газовых молекул. В случае молекул газа величина свободного пробега все же значительна по сравнению с размерами молекул. В жидкости молекулы очень сближены, и движение их скорее носит характер колебаний около некоторого центра. Благодаря тому что молекулы жидкости очень сближены, между ними действуют значительные силы притяжения, препятствующие им разлетаться, как у газа. И в случае жидкости не все молекулы движутся с одинаковыми скоростями. Те молекулы, которые достигают поверхности жидкости, с большими скоростями преодолевают притяжение остальных молекул жидкости и вырываются наружу, переходя в парообразную фазу. Пределом испарения является подвижное равновесие между испаряющимися и оседающими обратно в жидкость молекулами. Такой переход быстрых молекул из жидкости уменьшает запас кинетической энергии жидкости. Средняя кинетическая энергия молекул жидкости уменьшается, т. е. испарение должно понижать температуру жидкости, что и наблюдается. При нагревании жидкости мы увеличиваем среднюю кинетическую энергию ее молекул и даем возможность большему числу молекул преодолеть притяжение и тем самым перевести их в пар. Очевидно, что чем выше температура, тем больше молекул будет переходить в парообразную фазу и тем выше упругость пара.

При выходе молекулы из внутренних слоев жидкости в пар она пересекает поверхностный слой жидкости. Наличие поверхностного натяжения и поверхностной энергии указывает на различия в свойствах молекул жидкости, находящихся во внутренних слоях жидкости и в ее поверхностном слое.

Внутри жидкости любая молекула движется совершенно свободно, так как равнодействующая сил притяжения остальных молекул по отношению к данной молекуле равняется нулю. Если же молекула приближается к поверхности, то со стороны молекул жидкости, лежащих во

внутренних слоях, начинают проявляться силы притяжения, втягивающие молекулы внутрь. Это происходит до тех пор, пока молекула, перейдя поверхность раздела, не перейдет в газовое пространство. Из рисунка 12 видно, что силы притяжения достигают максимума, когда центр тяжести молекулы находится на геометрической границе поверхности раздела жидкости и газа. На равных расстояниях молекул от границы двух фаз притяжение одинаково и равномерно убывает при удалении от этой границы в ту или другую сторону.

Отсюда вытекает, что для перевода молекулы из внутреннего слоя жидкости в ее поверхностный слой необходимо затратить ту же работу, что и для перевода молекулы из поверхностного слоя в газовое пространство. Так как для перевода молекулы из внутреннего слоя жидкости в газовое пространство требуется затратить количество энергии, измеряемое скрытой теплотой испарения, то отсюда вытекает, что для перевода молекулы из внутреннего слоя жидкости на поверхность и из

поверхностного слоя в газовое пространство требуется затратить половину работы, необходимой для перевода молекулы из внутреннего слоя в газовое пространство.

Притяжение молекул поверхностного слоя молекулами, находящимися внутри жидкости, вызывает силу, которая получила название внутреннего давления жидкости. Величина внутреннего давления может

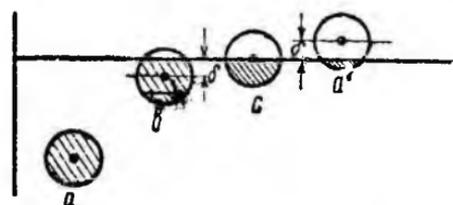


Рис. 12. Движение молекулы внутри жидкости и переход ее в газовое пространство.

быть вычислена, если воспользоваться вышеприведенным рассуждением. Приведем вычисление внутреннего давления воды по Стефану, которому принадлежат изложенные соображения. Обозначим через P внутреннее давление жидкости, v — объем 1 г жидкости, тогда работа, которую должны совершить молекулы при переходе из объема на поверхность, равняется Pv . Она должна равняться половине скрытой теплоты испарения, т. е.:

$$Pv = \frac{\lambda_s}{2}.$$

Если λ_s выражать в калориях, а P в атмосферах, то $\lambda_s \cdot 42\,690$ будет скрытая теплота в г·см (1 атм. = 1033 г·см²). Поэтому P в атмосферах будет:

$$P = \frac{\lambda_s \cdot 42\,690}{v \cdot 2 \cdot 1\,033} = 20,7 \frac{\lambda_s}{v}.$$

Для воды λ_s равна 580 калориям, $v = 1,002$ см³, откуда:

$$P = \frac{20,7 \cdot 580}{1,002} = 12\,000 \text{ атм.}$$

Для эфира аналогично получим $P = 1\,100$ атм., для ртути около 30 000 атм. и т. д.

Для большинства жидкостей внутреннее давление измеряется тысячами атмосфер. Из этого видно, что давление, которым внутренняя масса жидкости сжимается поверхностью, очень значительно.

Необходимо кратко остановиться на причинах ассоциации молекул жидкости. Согласно современным представлениям, молекулы могут быть разделены на два класса: к первому классу относятся молекулы, состоящие из ионов и имеющие шаровую симметрию в распределении плотности электрического заряда. Эти молекулы называются неполярными. Ко второму классу относятся молекулы, у которых имеется несимметричное распределение плотности электрического заряда. Эти молекулы получили название полярных.

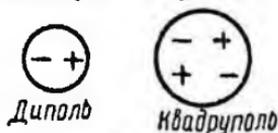


Рис. 13. Диполь, квадруполь.

Полярные молекулы могут быть дипольными, квадрупольными и т. д., как это изображено на рисунке 13.

Появление диполя можно пояснить на примере молекул воды и уксусной кислоты. Если бы в молекуле воды два атома водорода и один атом кислорода разлагались по прямой линии, то молекула воды принадлежала бы к неполярному классу. Но, как это вытекает из рассмотрения свойств молекулы воды, необходимо допустить несимметричное расположение двух атомов водорода. Два атома водорода связаны с атомом кислорода, так что их связи образуют тупой угол (110°) (рис. 14).

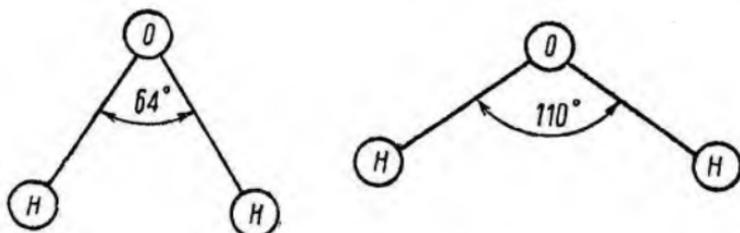


Рис. 14. Модель молекулы воды.

В силу этого молекула воды является диполем, и ассоциация этих молекул может быть представлена схемой, изображенной на рисунке 15.

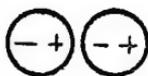


Рис. 15. Ассоциация шарообразных молекул.

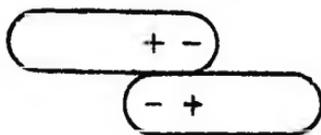
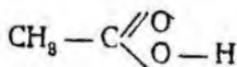
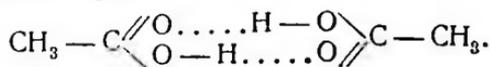


Рис. 16. Ассоциация цепеобразных молекул.

Молекула уксусной кислоты представляет диполь благодаря несимметричному положению атома водорода, как это представлено ниже:



При ассоциации молекул уксусной кислоты в двойные молекулы имеет место следующая форма связи:



Ассоциация молекул по типу воды свойственна шарообразным молекулам, по типу уксусной кислоты — цепеобразным молекулам (рис. 16).

В. ТВЕРДОЕ АГРЕГАТНОЕ СОСТОЯНИЕ

Определение твердого тела

§ 1. Твердое вещество характеризуется собственной формой и оказывает сопротивление всякому действию, направленному на изменение формы. С этой точки зрения к твердым телам могут быть отнесены как

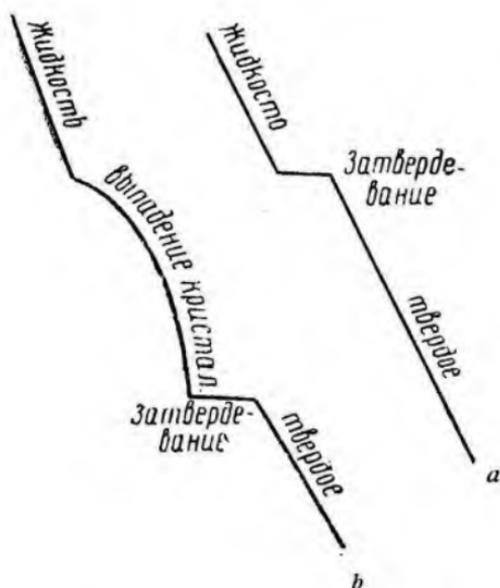


Рис. 17. Кривые охлаждения.

кристаллические вещества, так и аморфные, подобные стеклу. Однако в физической химии дается еще один признак твердого тела, который не позволяет рассматривать аморфные вещества как вещества твердые. Этот признак заключается в требовании постоянной точки плавления твердого вещества. Действительно, только кристаллические вещества имеют строго определенную точку плавления. Аморфные вещества не имеют ясно выраженной точки плавления, при нагревании в известном интервале температур они постепенно размягчаются и, наконец, переходят в жидкое состояние. Поэтому на аморфные вещества принято смотреть как на переохлажденные жидкости. Благодаря большому значению внутреннего трения этих переохлажденных жидкостей переход их в кристаллическое состояние сильно затруднен, и необходимо длительное время для их кристаллизации. Действительно, на примере стекла можно показать переход из аморфного состояния в кристаллическое. Это явление носит название *растекловывания* стекла. Точно так же аморфные вещества, подобные смоле, обладают текучестью. Поэтому в дальнейшем под твердыми телами мы будем подразумевать исключительно кристаллические вещества.

Наличие постоянной точки плавления устанавливается наблюдением хода температуры при охлаждении, в зависимости от времени. Температура плавления чистого вещества отмечается при этом температурной остановкой, как это изображено на рисунке 17 (а). Температурная остановка связана с образованием твердой фазы и выделением скрытой

теплоты плавления. Этот прием широко применяется в физико-химическом анализе сплавов. На рисунке 17 (б) представлена кривая охлаждения смеси из двух веществ (на рисунках по оси абсцисс отложено время, по оси ординат — температура).

Структура кристаллов

§ 2. При выделении твердого вещества из раствора или из расплавленной массы оно принимает кристаллическую форму. Кристаллы имеют характерную геометрическую форму. Все многообразие кристаллов укладывается в 32 класса, которые, в свою очередь, разбиваются на 7 систем кристаллографии.

Еще Гаюи (1781) установил основной кристаллографический закон, на котором и в настоящее время базируется теория строения кристаллов. Согласно закону Гаюи, кристаллы состоят из закономерно расположенных структурных элементов. Этими элементами являются атомы, ионы или молекулы. Закономерно расположенные структурные элементы кристалла образуют пространственную решетку. Пространственные решетки кристаллов могли быть изучены с помощью применения рентгеновских лучей. Из физики известно, что лучи света образуют спектр при прохождении через дифракционную решетку, которая представляет пластинку с начерченными параллельными линиями. Расстояние между параллельными линиями не должно во много раз превышать длину волны света. Видимые и ультрафиолетовые лучи не могут быть применены к изучению структуры кристаллов, так как длина волны света во много раз больше расстояния между молекулами. После открытия рентгеновских лучей и установления отсутствия дифракционных явлений с обыкновенными решетками можно было предполагать, что длина волн рентгеновских лучей во много раз меньше длины волн ультрафиолетовых лучей и по порядку величины совпадает с расстоянием между атомами в кристаллической решетке.

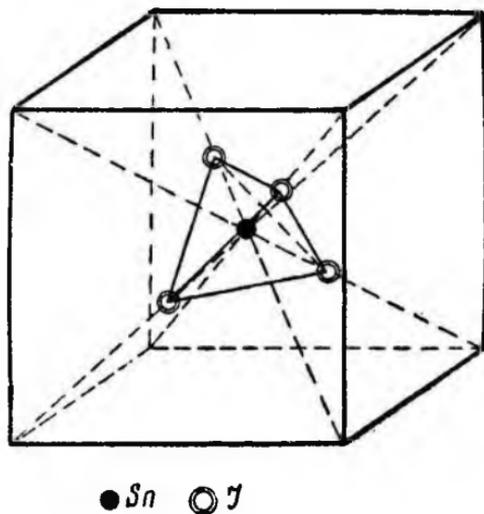


Рис. 18. Кристаллическая решетка подного олова.

Действительно, при прохождении рентгеновских лучей через кристаллы наблюдается явление дифракции и из дифракционной картины можно установить структуру кристаллов.

Обширные исследования строения кристаллов с помощью рентгеновских лучей позволили установить, что кристаллические решетки бывают трех родов — молекулярные, атомные и ионные.

Молекулярная решетка характеризуется тем, что в узлах ее находятся молекулы. Молекулярная решетка образуется в случае

большой разницы в прочности связи внутри молекулы между атомами и между молекулами в кристалле. Примером молекулярной решетки может служить решетка иодного олова, изображенная на рисунке 18. Кристалл иодного олова состоит из ячеек, внутри которых находятся молекулы иодного олова.

Атомная решетка характеризуется тем, что структурными элементами ее являются нейтральные атомы. Примером атомной решетки может служить кристаллическая решетка алмаза, изображенная на рисунке 19. Ячейкой кристалла алмаза является атом углерода, окруженный четырьмя другими атомами углерода, расположенными по углам тетраэдра.

Структурными элементами ионной решетки являются ионы. Если химическое соединение имеет ионную решетку, то не имеет никакого смысла говорить о молекуле этого соединения в твердом состоянии. Примерами ионных решеток могут служить решетки хлористого натрия и хлористого цезия, изображенные на рисунках 20 и 21.

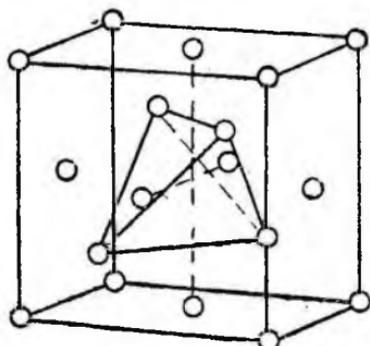


Рис. 19. Кристаллическая решетка алмаза.

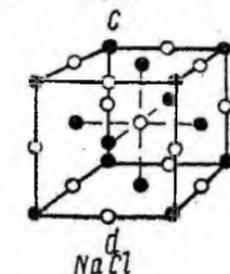
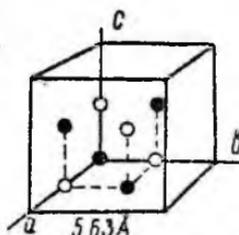


Рис. 20. Кристаллическая решетка хлористого натрия.

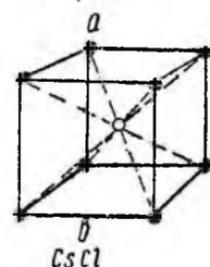
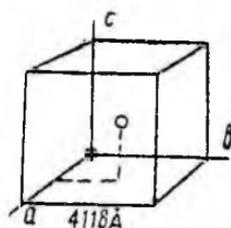


Рис. 21. Кристаллическая решетка хлористого цезия.

Кристаллическая решетка хлористого натрия построена следующим образом. Вокруг иона натрия по углам октаэдра расположены шесть ионов хлора и вокруг иона хлора — шесть ионов натрия. В кристаллической решетке хлористого цезия по углам куба расположены восемь ионов хлора и вокруг иона хлора — восемь ионов цезия.

Химические соединения, имеющие ионные решетки, принадлежат к группе сильных электролитов, т. е. при соприкосновении этих веществ с растворителем они переходят в растворенное состояние исключительно в виде ионов. Этот факт имеет большое значение для теории электролитической диссоциации.

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Энергия. Энергия кинетическая и потенциальная

§ 1. В XVIII веке был окончательно установлен закон сохранения материи; в первой же половине XIX века этот основной закон естествознания был дополнен законом сохранения энергии. При всех явлениях природы видоизменяется только форма материи и энергии, количество же их остается неизменным.

«За меру энергии мы принимаем количество работы, которое тело может произвести».

«Работа производится при преодолении сопротивления: количество произведенной работы измеряется произведением силы сопротивления на расстояние, на протяжении которого преодолевались сопротивления». Иными словами «работа есть произведение изменения в конфигурации системы с противодействием силе, которая сопротивляется этому изменению» (Клерк Максвелл)¹.

Ежедневный опыт показывает нам, что тела обладают энергией в той или иной форме: облако, плавающее в воздухе, носит в себе запас энергии; нагретое тело заключает в себе энергию, ибо, отдавая теплоту холодному телу, оно может производить работу, заставляя холодное тело расширяться, преодолевая давление.

Поэтому всякая материальная система, в которой тепло распределено неравномерно, может производить работу, иными словами, такая система обладает энергией.

Порох, динамит и все вообще взрывчатые вещества обладают энергией, так как при взрыве они могут сообщать движение пушечному снаряду и тому подобным телам.

§ 2. Приглядываясь ближе ко всем видам энергии, находящимся в телах, мы можем заметить различие между тем видом энергии, каким обладают летящая пуля, нагретое тело и т. п., и той энергией, которая находится в облаке, висящем в воздухе, в лавине, свесившейся с горы (и готовой упасть), в гире, подвешенной на некоторой высоте, в шаре, заряженном электричеством, в порохе и т. п.

В первом случае мы имеем тело как бы с явным видом энергии, известным под именем кинетической энергии.

¹ Под конфигурацией системы разумеют совокупность относительного положения всех точек системы.

Во втором случае энергия тел находится в скрытой форме, в виде запаса, который может быть проявлен, это энергия потенциальная.

§ 3. Кинетическая энергия, которой тело обладает в силу своего движения, зависит не только от массы движущегося тела, но и от его скорости: разрушительное действие, или, иными словами, работа разрушения снаряда, возрастает с его скоростью. В механике доказывается, что кинетическая энергия тела измеряется его живой силой: так называется произведение из массы тела на половину квадрата его скорости:

$$\frac{mv^2}{2}.$$

Работа же, произведенная силой F при приведении тела в движение, измеряется приращением кинетической энергии тела за время действия силы.

Если сила действует на тело в направлении, противоположном движению, то кинетическая энергия тела будет убывать, а не возрастать, и сила не будет производить работы, а будет представлять сопротивление, которое тело должно преодолевать при своем движении. Поэтому движущееся тело также может производить работу, пока оно движется, и произведенная телом работа равна уменьшению его энергии, так что если тело остановилось, то вся произведенная им работа равна полной первоначальной кинетической энергии тела¹.

§ 4. Другой вид энергии будет представлять та энергия, которая зависит от относительного положения тела в системе, или, по выражению Максвелла, от конфигурации системы: примером такой энергии может служить энергия, какой обладает камень, находящийся на некоторой высоте над уровнем моря, заряженный электричеством шар в соседстве с другим телом, заряженным противоположным электричеством, лавина, висящая на уступе скалы и т. п.

Все эти тела обладают энергией, но в скрытой потенциальной форме, и поэтому этот вид энергии называется потенциальной.

Потенциальная энергия измеряется той работой, которую произвела бы сила, от которой она зависит, если бы тело уступило действию этой силы (Клерк Максвелл): так можно сказать, что груз в 100 кг, находящийся на высоте 10 м над уровнем моря, обладает потенциальной энергией в 1 000 кг/м, ибо, падая, он может произвести такое количество работы: груз в 200 кг на высоте 20 м обладает потенциальной энергией в 4 000 кг/м и т. д.

Эти числа представляют не весь запас потенциальной энергии, которой обладают грузы, а только разность между количеством ее на высоте 10, 20 м и т. д. и над уровнем моря, ибо и по достижении уровня моря груз не теряет всей своей потенциальной энергии, так как на него и здесь действует сила земного притяжения. То количество потенциальной энергии, которой обладают тела вследствие силы тяжести на уровне моря, для простоты выражения принимают равным нулю.

¹ Клерк Максвелл, Теория теплоты в элементарной обработке, пер. А. Л. Королькова, § 41, стр. 75.

Потенциальная энергия тела, находясь в скрытой форме, может сохраняться, не растрачиваясь, неопределенно долгое время: так как груз, находящийся на известной высоте, может пролежать неопределенно долгое время, и потенциальная энергия его несколько не изменится.

Закон сохранения энергии

§ 5. Мы видели, что груз в 200 кг, находясь на уровне 20 м, обладает потенциальной энергией в 4000 кг/м. Если мы допустим этот груз падать, то он придет в движение, равномерно ускоренное, и будет приобретать все большую и большую скорость. Остановим мысленно этот груз на высоте 5 м и определим, как велика потенциальная энергия его на этой высоте. Ясно, что потенциальная энергия его уменьшилась и сделалась равной $200 \cdot 5 = 1000$ кг/м. Куда же исчезли остальные 3000 кг/м?

Ответ на это получим, если вычислим кинетическую энергию, какой обладает падающий груз на высоте 5 м. Она равна как раз 3000 кг/м.

Итак, количество исчезнувшей потенциальной энергии равно развившейся взамен ее кинетической энергии. Когда тело достигает низшей точки своего пути, количество потенциальной энергии будет равно нулю, кинетическая же энергия будет равна всей потерянной потенциальной энергии.

Если мы обозначим потенциальную энергию падающего тела через P , а кинетическую — через K , то во время падения эти величины будут равномерно изменяться, но так, что сумма их будет постоянна:

$$P + K = \text{const.}$$

В самой высшей точке пути $K = 0$, в самой низшей — $P = 0$.

Мы рассмотрели случай системы из двух тел — груза и земли; в механике доказывается, что во всякой системе тел сумма потенциальной и кинетической энергии всех тел системы остается всегда постоянной, если только силы: 1) действуют между всякими двумя телами по прямой линии, соединяющей тела, 2) зависят только от расстояния между ними, а не от пути, по которому двигалось в это время тело, и 3) если другие внешние силы не действуют на систему.

§ 6. Для сил, рассматриваемых в механике (как-то: силы всемирного тяготения и др.), это положение было доказано давно, но наряду с этими силами существуют такие силы, как химическое средство, теплота, свет, электричество и т. п., которые долгое время рассматривались силами sui generis (особого рода), о природе которых в разное время составлялись различные гипотезы, и только в половине XIX века трудами Р. Майера, Гельмгольца, Джоуля и др. было доказано, что теплота, свет, электричество, химическое средство — суть не что иное, как различные формы энергии, причем эти формы могут переходить одна в другую.

Последнее, т. е. переход одной формы энергии в другую, например электричества в теплоту и обратно, равно как переход теплоты в механическую работу¹ и обратный переход механической работы в теп-

¹ Примером могли служить паровые машины.

лоту¹ и т. п., было известно давно, но только после определения так называемого механического эквивалента тепла было доказано, что все формы энергии эквивалентны между собой, т. е. при исчезновении известного количества одной формы появляется строго определенное количество другой: при переходе одной большой калории тепла в механическую работу последней получается не более и не менее как 427 кг/м, равно как при превращении одной калории теплоты в электрическую энергию последней получается такое количество, которое, будучи превращено в механическую работу, даст 427 кг/м.

Так был установлен закон сохранения энергии, который может быть сформулирован следующим образом: полная энергия какой-нибудь системы тел представляет величину, которая взаимным действием этих тел не может быть ни увеличена, ни уменьшена, хотя при этом энергия может быть превращена в любую из форм, которые может принимать энергия.

Полная энергия системы

§ 7. Под полной энергией тела или системы разумеют сумму механических эквивалентов всех действий, которые будут произведены системой, если тело или система каким бы то ни было образом будет лишена всей своей энергии. Например, если мы имеем нагретый железный шар, находящийся на некоторой высоте над землей, то полная энергия этого шара будет состоять: 1) из потенциальной энергии тяготения, 2) из тепловой энергии, 3) из химической энергии железа и т. д., и мы могли бы измерить полную энергию шара, если бы могли измерить всю потенциальную энергию тяготения, всю тепловую его энергию, всю его химическую энергию и т. д. Измерить же всю тепловую, равно как и химическую энергию шара мы можем только, лишив его всей энергии, чего мы сделать не в состоянии. Отсюда ясно, что измерить полную энергию тела или системы тел мы не имеем возможности, мы можем только измерить разность между энергией системы в одном или другом ее состоянии, и для всех наших целей этого вполне достаточно.

Чтобы выразить энергию системы в различных состояниях определенным числом, обыкновенно принимают какое-либо состояние системы за нормальное, например состояние газа при 0° и 760 мм давления, и тогда под полной энергией системы в каком-либо ее состоянии разумеют разность между энергией системы в данном состоянии и таковой в нормальном состоянии.

Первый закон термодинамики

§ 8. Когда система под действием какого-либо внешнего агента претерпевает изменение, то, если силы системы таковы, что оказывают сопротивление этому изменению, внешний агент производит работу

¹ Еще дикари добывали не только теплоту, но и свет при трении одного куска сухого дерева о другое.

относительно системы; энергия системы при этом увеличивается, например при сжатии газа внешнее давление производит работу, и энергия газа увеличивается.

Если же, наоборот, система изменяется так, что внешний агент сопротивляется этому изменению, то система производит работу относительно внешнего агента, и энергия системы при этом уменьшается: при расширении газа, когда он поднимает поршень, газ совершает внешнюю работу, и энергия его уменьшается.

Когда внешнее действие системы, совершающееся при ее изменении, выражается только в механической работе, например в поднятии груза, в преодолении внешнего давления и т. п., то увеличение или уменьшение ее энергии равно той механической работе, которая при этом производится.

Если же внешнее действие системы состоит в том, что она отдает (или получает) теплоту, то для того, чтобы узнать в этом случае уменьшение (или увеличение) энергии системы, нужно число калорий, отданных (или полученных) системой, помножить на механический эквивалент тепла, т. е. на число, которое показывает, каково количество работы получается при переходе одной калории в механическую работу.

§ 9. Число это было определено многими исследователями. Не останавливаясь на описании методов определения механического эквивалента тепла, укажем, что в настоящее время для него установлено следующее число: 1 м. кал. при 15° эквивалентна 426,6 гм. Если принять силу тяжести (g) под 45° широты равной 981 г·см/сек², то механический эквивалент в абсолютной CGS системе равен $4,1863 \cdot 10^7$ эргам.

Последнее число получено через умножение 426,6 на 98 100, ибо 1 г равен 981 дине, а 1 м равен 100 см. Таким образом, закон сохранения энергии в приложении к теплоте, называемый первым законом термодинамики, может быть выражен так: если работа обращается в теплоту или теплота в работу, то количество механической работы эквивалентно количеству теплоты.

§ 10. Если мы обозначим через U_1 энергию системы в каком-либо состоянии (1), а через U_2 — в состоянии (2), причем система при переходе из состояния (1) в состояние (2) выделяет тепло и совершает внешнюю работу A , то на основании закона сохранения энергии имеем:

$$U_1 - U_2 = EQ + A,$$

где E — механический эквивалент тепла.

В том случае, если $U_2 > U_1$, сумма $EQ + A$ отрицательна, т. е. система не отдает, а поглощает тепло и работу.

Если в теле или в системе тел произойдет ряд изменений под влиянием механической силы или тепла, электричества, химического сродства и т. п., причем тела, претерпев этот ряд изменений, вернуться к состоянию, вполне тождественному с прежним, то энергия, сообщенная телам во время этого цикла превращений, равна энергии, потерянной всеми телами в то же время.

Доказать это нетрудно: так как конечное состояние системы тождественно с начальным, то и энергия системы осталась без изменения, а следовательно, то, что было получено системой, то ею и отдано.

В этом случае:

$$U_2 = U_1,$$

и мы имеем:

$$EQ + A = 0; \quad EQ = -A,$$

т. е. полученное извне тепло равно и противоположно внешней работе; если система во время цикла поглотила тепло, то она произвела эквивалентную этому количеству тепла внешнюю работу, и обратно.

Расширение газа без совершения внешней работы

§ 11. Рассмотрим теперь некоторые применения закона сохранения энергии для однородных и неоднородных систем.

За однородную систему мы возьмем газообразное состояние тел, причем рассмотрим: 1) расширение газа без совершения внешней работы, 2) изотермическое расширение газа, 3) адиабатное расширение газа.

§ 12. Расширение газа без совершения внешней работы изучал Джоуль, для чего он брал два металлических сосуда, соединенных между собой трубкой с краном, и наполнял один из этих сосудов воздухом, причем давление доводил до 22 атм., из другого же сосуда выкачивал весь воздух. Оба сосуда он помещал в воду, температуру которой измерял точным термометром. Затем, открыв кран, он перепускал воздух из наполненного сосуда в пустой до тех пор, пока не установится равновесие между ними. Воду затем опять перемешивал и тщательно измерял температуру.

В этих опытах воздух расширяется без совершения внешней работы, и на основании ряда подобных опытов Джоуль пришел к заключению, что температура не изменяется, если допустить расширение воздуха так, чтобы он не производил механической работы.

§ 13. Против точности опытов Джоуля можно было возразить, что теплоемкость газа настолько мала сравнительно с теплоемкостью металлических стенок сосуда и воды, что даже при значительном изменении температуры газа температура воды изменится на очень малую, едва заметную величину.

Для того чтобы проверить справедливость подобного рода возражения, В. Томсон (лорд Кельвин) совместно с Джоулем предпринял ряд опытов, в которых определялась температура не воды, а самого истекающего газа.

Результаты этих более точных опытов показали, что для «идеальных газов» не происходит никакого изменения температуры при расширении его без совершения внешней работы; для всех же реальных газов наблюдается при этом небольшое изменение температуры, тем меньше, чем ближе газ подходит к идеальному состоянию.

Таким образом, эти опыты показывают, что внутренняя энергия идеального газа не зависит от объема.

Расширение газа при постоянном давлении

§ 14. На основании вышеописанных опытов В. Томсона и Джоуля можно утверждать, что все количество теплоты поглощаемой газом, расширяющимся при постоянной температуре и совершающим при этом

внешнюю работу, идет на совершение этой внешней работы. Поэтому, измеряя как это количество теплоты, так и совершаемую внешнюю работу, можно найти так называемый механический эквивалент тепла, что и было произведено впервые Р. Майером.

Известно, что количество тепла, потребное для повышения температуры 1 г газа на 1°C , различно, смотря по тому, нагревается ли газ при постоянном объеме (т. е. не расширяясь) или при постоянном давлении. В первом случае это количество (т. е. теплоемкость газа при постоянном объеме) менее, чем во втором (т. е. теплоемкость при постоянном давлении). Так, например:

Т а б л и ц а 13

	Теплоемкость при постоянном давлении C_p	Теплоемкость при постоянном объеме C_v
Для воздуха	0, 2375	0, 1684
• водорода	3, 4100	2, 4180
• кислорода	0, 2175	0, 1543
• азота	0, 2438	0, 1730

Когда газ нагревается при постоянном объеме, никакой внешней работы не совершается, и все поглощенное газом тепло идет на повышение его температуры.

В том же случае, когда газ нагревается при постоянном давлении, т. е. расширяясь, часть поглощаемого им тепла идет на совершение внешней работы расширения, и поэтому теплоемкость газа при постоянном давлении должна быть больше таковой при постоянном объеме.

§ 15. Вычисление внешней работы можно произвести следующим образом: представим себе, что 1 г газа заключен в цилиндре (рис. 22), в котором свободно скользит поршень А, площадь которого равна S . Давление газа на единицу площади равно p . Тогда полное давление газа P равно $S \cdot p$. При повышении температуры газа на 1°C он расширяется, и поршень поднимается на некоторую высоту x (новое положение поршня обозначено пунктиром); увеличение объема равно $\Delta v = S \cdot x$. При этом внешняя работа W , совершенная газом, будет равна работе поднятия груза P на высоту x , т. е.

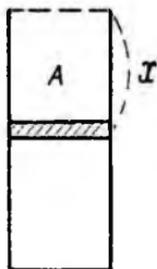


Рис. 22. Схема вычисления работы расширения газа.

$$W = P \cdot x = S \cdot p \cdot x = p \Delta v, \quad (I)$$

т. е. внешняя работа измеряется произведением из давления p (на единицу поверхности) на увеличение объема (Δv).

§ 16. Зная коэффициент расширения газа от теплоты, можно вычислить внешнюю работу: 1 г воздуха при 0°C и 1 атм. давления занимает $773,4 \text{ см}^3$; давление 1 атм. $p = 1033,3 \text{ г}$ на 1 см^2 . Коэффициент расширения воздуха равен $\alpha = 0,003665$. Отсюда увеличение объема 1 г воздуха при нагревании на 1°C :

$$\Delta v = 773,4 \cdot 0,003665 = 2,83 \text{ см}^3,$$

а внешняя работа расширения:

$$W = 1\,033,3 \cdot 2,83 = 2\,924,2 \text{ г. см.}$$

Из предыдущего раздела видно, что теплоемкость воздуха при постоянном давлении C_p (0,2375) больше теплоемкости при постоянном объеме C_v (0,1684) на 0,0691 калории.

На основании опытов Джоуля и В. Томсона мы должны принять, что весь избыток в 0,0691 калории идет почти исключительно на совершение внешней работы.

Зная, что количество этой работы равно 2 924,2 г. см, мы получаем для механического эквивалента тепла:

$$E = 2\,924,2 : 0,0691 = 42\,318 \text{ г. см.}$$

Число это отличается от вполне точной величины механического эквивалента тепла, ибо при расширении воздуха внутренняя работа не вполне равна нулю.

Изотермическое расширение газа

§ 17. Согласно законам Бойля — Мариотта и Шарля — Гей-Люссака, соотношение между давлением (p), объемом (v), которое занимает грамм-молекула (моль) газа, и температурой (T), считаемой от абсолютного нуля, может быть выражено следующим уравнением: $p \cdot v = RT$, где константа R равна 1,985 калории.

Если температура остается постоянной, то объем изменяется по уравнению:

$$p \cdot v = C,$$

где C — некоторая величина, постоянная для одного и того же количества газа и для одной и той же температуры.

Если изобразить графически изменение объема в зависимости от давления, то получится кривая $b\beta\beta'b'$ (рис. 23), представляющая так называемую изотермическую линию, или изотерму газа.

Изотерма газа изображает линию, известную в геометрии под названием равноугонной гиперболы, причем линии p и v будут асимптоты гиперболы, т. е. такие линии, к которым точка, движущаяся по кривой

в одном и том же направлении, непрерывно приближается, никогда их не достигая. Физическое значение этого свойства заключается в том, что при возрастающем давлении объем непрерывно уменьшается, но ни при каком давлении объем не делается равным нулю, изотермическая линия никогда не пересечет линии p , хотя непрерывно к ней приближается. Точно так же при увеличении объема давление постепенно будет уменьшаться, но никогда не уничтожится совсем, как бы ни увеличился объем газа.

Работа расширения газа, согласно вышеуказанному, будет изображена площадью, ограниченной изотермой, линией объемов и начальными и конечными давлениями.

Если газ занимал вначале объем a (v), а в конце a_1 (v_2), давление же газа вначале $a\beta$, а в конце $a'\beta'$, то площадь $a\beta\beta'a'$ изобразит работу, совершенную газом при переходе от состояния ($a\beta, v_1$) в состояние ($a'\beta', v_2$).

Пользуясь выражением элементарной работы

$$dW = p \cdot d \cdot v,$$

можно вычислить следующие выражения для этой работы W и для количества тепла, потребного для совершения этой работы:

$$W = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} \quad (II)$$

$$Q = AW = ART \ln \frac{v_2}{v_1} = ART \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (III)$$

где \ln — натуральный логарифм при основании $e = 2,71828$ ¹; $A = \frac{1}{427}$ — калорический эквивалент работы.

Адиабатное расширение газа

§ 18. Когда тело, расширяясь, совершает внешнюю работу, оно должно отдавать часть своего тепла на совершение этой работы, другими словами, оно должно охлаждаться, и для поддержания температуры на той же высоте, на какой она была в начале расширения, тело должно получать тепло извне. При изотермическом процессе, рассмотренном нами выше, количество теплоты, полученной телом извне, при измерении объема от v_1 до v_2 выражается формулой (III).

Наряду с изотермическим процессом заслуживает особого рассмотрения так называемый адиабатный процесс, в котором тело изменяет как давление, так и объем, не получая тепла извне.

Представим себе, что тело заключено в цилиндр, снабженный поршнем, причем как цилиндр, так и поршень — оба непроницаемы для теплоты, так что теплота не только не может проходить через цилиндр или поршень, но не может также и передаваться от заключенного тела ни цилиндру, ни поршню.

Само собой разумеется, что подобный воображаемый случай не может быть осуществим в действительности, ибо в природе нет таких материалов, из которых можно было бы построить подобный цилиндр и поршень, но во многих случаях можно устроить так, что теплота не будет ни входить, ни уходить из тела при изменении его объема и давления.

¹ В дальнейшем изложении везде натуральные логарифмы будем обозначать через \ln , а обыкновенные (при основании 10) через \lg . Переход от одной системы логарифмов к другой совершается, как известно, по следующим формулам:

$$\ln a = 2,30259 \lg a,$$

или:

$$\lg a = \frac{1}{2,30259} \ln a; \quad \lg a = 0,4343 \ln a.$$

Вид адиабатической кривой, или адиабаты, изображающей изменение объема газа от давления при подобном рода процессах, будет отличаться от изотермы тем, что с уменьшением давления объем возрастает медленнее, чем при изотермическом процессе, ибо при адиабатном расширении температура тела падает.

Обратно, при уменьшении объема, т. е. при сжатии, давление возрастает быстрее, чем при изотермическом процессе, ибо при сжатии газ нагревается, отчего давление повышается.

Можно доказать, что кривая адиабаты газа выражается следующим уравнением:

$$p \cdot v^\gamma = p_0 \cdot v_0^\gamma = C_1, \quad (IV)$$

где C_1 — некоторая постоянная, определяемая количеством газа; γ — есть отношение теплоемкости газа при постоянном давлении к таковой при постоянном объеме; p_0 и v_0 — начальное давление и начальный объем при 0° ; изменяясь по адиабате, газ занимает объем v при давлении p , при температуре T . Приводим вывод уравнения (IV).

На основании закона сохранения энергии можно написать следующее соотношение между количеством тепла, полученного каким-либо телом dQ , приростом его внутренней энергии dU и работой расширения dW :

$$dQ = dU + dW. \quad (1)$$

Если мы имеем газ, который расширяется при постоянном давлении p , то:

$$\begin{aligned} dW &= p dv \\ \text{и } dQ &= dU + p dv \end{aligned} \quad (2)$$

(если все выражено в абсолютных единицах).

Если dU и $p dv$ выражено в механических единицах, то:

$$dQ = \frac{dU + p dv}{A}. \quad (3)$$

Внутренняя энергия может быть рассматриваема как функция давления и объема или давления и температуры, или объема и температуры.

В том случае, когда изменяются температура и объем:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \cdot dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T \cdot dv. \quad (4)$$

Так как внутренняя энергия «идеального» газа не зависит от объема, то $\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_T = 0$, и мы получаем:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \cdot dT + p \cdot dv. \quad (5)$$

Если нагревать газ при постоянном объеме, т. е. когда $dv = 0$, то:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \cdot dT = C_v \cdot dT, \quad (6)$$

где C_v — теплоемкость газа при постоянном объеме

Если давление остается постоянным, а объем возрастает, то:

$$dQ = C_v \cdot dT + p dv \quad (7)$$

или:

$$\frac{dQ}{dT} = C_v + p \frac{dv}{dT}, \quad (8)$$

где C_v — теплоемкость газа при постоянном объеме.

Дифференцируя основное уравнение газового состояния тел $pv = RT$, при постоянном p получаем:

$$p dv = R dT$$

или:

$$R = p \frac{dv}{dT}.$$

Вставляя это выражение в уравнение (8), получаем:

$$C_p = C_v + R, \quad (9)$$

где C_v , C_p и R относятся к 1 молью газа.

Если газ претерпевает изменение, не отдавая и не поглощая извне тепла, т. е. совершается адиабатный процесс, то $dQ = 0$.

Совершая полное дифференцирование уравнения $pv = RT$, имеем:

$$\frac{p dv + v dp}{R} = dT. \quad (10)$$

Подставляя для dT это значение в уравнение (7) и принимая во внимание, что $C_p = C_v + R$, получаем:

$$dQ = \frac{C_v}{R} \cdot v dp + \frac{C_p}{R} p dv. \quad (11)$$

При адиабатном процессе $dQ = 0$, следовательно:

$$\frac{C_v}{R} \cdot v dp + \frac{C_p}{R} \cdot p dv = 0. \quad (12)$$

Принимая, что:

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma,$$

имеем:

$$v dp + \gamma \cdot p dv = 0 \quad (13)$$

или:

$$\gamma \frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0,$$

откуда, интегрируя, получаем:

$$\begin{aligned} \ln(v^\gamma \cdot p) &= \text{const} \\ p v^\gamma &= C. \end{aligned} \quad (14)$$

Из формулы (IV) можно найти соотношение между объемом, с одной

стороны, и температурами T и T_0 — с другой. Если имеем грамм-молекулу или моль газов, то:

$$pv = RT$$

$$p_0v_0 = RT_0.$$

Отсюда из уравнения (IV) получаем:

$$RTv^{\gamma-1} = RT_0v_0^{\gamma-1}$$

или:

$$\left(\frac{v}{v_0}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_0}{T}. \quad (V)$$

Работа же расширения, представленная площадью, ограниченной адиабатной линией объемов, начальным и конечным давлениями, выражается следующим уравнением:

$$W_2 = \frac{RT_0}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1} \right] = \frac{RT_0}{\gamma-1} \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) = \frac{R(T_0 - T)}{\gamma-1} = C_v(T_0 - T), \quad (VI)$$

где T_0 — температура при начале процесса, а T — в конце.

Химическая энергия. Первый закон термохимии

§ 19. В этом разделе мы укажем только применение первого закона термодинамики к химическим явлениям, более же подробное изложение термохимии находится в следующей главе.

Простые вещества, как известно, способны соединяться друг с другом; так, железо, медь и многие другие металлы способны соединяться с серой, кислородом, хлором и т. д., причем получаются соединения, которые, в свою очередь, обладают способностью подвергаться тем или другим химическим реакциям.

Причину или силу, заставляющую тела соединяться или же претерпевать различные химические превращения, называют сродством, или химическим сродством. При изучении связи между химическим сродством, с одной стороны, и электричеством и теплотой — с другой, оказалось, что химические силы подчиняются закону сохранения энергии. При образовании химических соединений может выделяться или тепло или электричество. Так, при горении водорода, угля, дерева и т. д. выделяется тепло. При растворении цинка или железа в серной кислоте мы можем, как известно, получить гальванический ток. Следовательно, простые тела, или элементы, обладают запасом химической энергии, которая представляет вид потенциальной энергии.

Когда элементы входят в соединение, например водород, сгорая в кислороде, дает воду; часть этого запаса выделяется в виде тепла, и в полученном соединении запаса химической энергии менее, чем в первоначальных элементах. Поэтому полученное соединение уже не способно к тем реакциям, к каким способны элементы. Так, металл, калий и сера легко горят в воздухе, если будут накалены. Но если они соединились, причем выделилось известное количество тепла, то полученное сложное тело уже не воспламеняется, не горит на воздухе. При соединении часть химической энергии утратилась, превратившись в тепло.

Мы можем измерить количество тепла, выделяющегося или поглощающегося при образовании химических соединений. Та часть химии, которая занимается измерением количества тепла, выделяющегося при химических реакциях, называется термохимией.

Количество тепла, выделяющегося при образовании химических соединений, показывает, насколько меньше запас химической энергии (выраженный в единицах теплоты) сложного тела сравнительно с запасом ее в элементах.

Мы не можем знать всего запаса химической энергии, находящегося в элементах, т. е. нам не известно, какое количество теплоты мы получили бы, если бы всю химическую энергию данного элемента превратили в теплоту. Мы можем измерить только, насколько уменьшится запас химической энергии при образовании сложного тела. Например, 2 г водорода, сгорая, соединяются с 16 г кислорода, причем образуется 18 г воды и выделяется около 69 кал. Следовательно, в 18 г воды химической энергии меньше, чем в 2 г водорода и 16 г кислорода вместе, на такое количество, которое эквивалентно 69 калориям тепла. Отсюда следует, что для разложения воды нужно затратить такое же количество тепла или же эквивалентное ей количество электрической энергии.

Это количество тепла пойдет на то, чтобы возратить элементам (2 г водорода и 16 г кислорода) тот запас химической энергии, который они утратили, вступив в соединение. Таким образом, мы видим, что при разложении сложного тела на элементы поглощается такое же количество тепла, какое выделяется при его образовании из элементов. Этот первый закон термохимии является следствием закона сохранения энергии.

В самом деле, представим себе, что из каких-нибудь элементов A и B образуется соединение AB , причем выделяется количество тепла Q . Положим, что при разложении соединения AB на элементы A и B поглотилось количество тепла Q_1 . Если бы Q было больше Q_1 , то сперва, заставляя соединяться A и B , а затем разлагая соединение AB , мы получили бы избыток тепла $Q - Q_1$; превращая его в работу, мы получили бы работу из ничего, а это по закону сохранения энергии не может быть. Точно так же Q не может быть менее Q_1 , ибо тогда, следовательно, происходило бы исчезновение энергии, а этого не может быть, следовательно, $Q = Q_1$. Кроме подобного теоретического доказательства, первый закон термохимии подтвержден опытным путем.

§ 20. Закон Гесса. В 1840 г. Гесс еще до установления закона сохранения энергии открыл закон, который представляет частный случай закона сохранения энергии в применении к химическим явлениям. Закон Гесса, или закон постоянства сумм тепла, показывает, что количество тепла, выделяющегося (или поглощающегося) при химических процессах, зависит только от начального и конечного состояния системы тел, участвовавших в этих процессах.

При данных состояниях системы (конечном и начальном) количество тепла будет одно и то же каковы бы ни были промежуточные стадии. Гесс установил свой закон опытным путем. Приводим следующие его опыты:

	q_I	q_{II}	$Q=q_I+q_{II}$
H_2SO_4		+ NH_3 растворенный	595,8
$H_2SO_4 + H_2O$	78	+ NH_3 .	518,0
$H_2SO_4 + 2H_2O$	116,7	+ NH_3 .	480,5
$H_2SO_4 + 5H_2O$	155,6	+ NH_3 .	446,5
			597,2
			602,1

Первый ряд чисел q_I показывает количество тепла, выделяющегося при соединении серной кислоты с 1, 2 и 5 молекулами воды, второй q_{II} — количество тепла, которое выделяет разведенная таким образом кислота при нейтрализации ее разведенным аммиаком. Суммы обоих количеств $q_I + q_{II}$ можно с большим приближением считать постоянными.

Значение закона Гесса для термохимии очень велико, и им приходится постоянно пользоваться при термохимических исследованиях. Основываясь на нем, можно определить тепло, выделяющееся при таких реакциях, которые недоступны калориметрическому исследованию. Например, мы не можем определить количество тепла, выделяющегося при переходе аморфного угля в алмаз и графит; основываясь же на том, что при сгорании

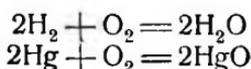
	Разность
12 г аморфного угля выделяет 97 800 м. кал.	
12 „ графита 94 300	3 500
12 „ алмаза 94 480	3 320

мы по закону Гесса заключаем, что 12 г аморфного угля, переходя в графит, выделяют 3 500 м. кал., а при переходе в алмаз — 3 320 м. кал., при переходе же графита в алмаз поглощается 180 м. кал.

§ 21. Большинство сложных тел образуется из элементов с выделением тепла; в них запас химической энергии меньше, чем в элементах. Реакции, при которых они образуются, называются экзотермическими. Но существуют сложные тела, например закись азота, циан, при образовании которых тепло поглощается. При реакции их образования теплота превратилась в химическую энергию, и такие сложные тела обладают большим запасом энергии, чем элементы, их составляющие. Поэтому они обнаруживают большую склонность к химическим реакциям, чем элементы. Реакции, при которых поглощается тепло, называются эндотермическими.

Результаты термохимических исследований можно выразить уравнениями, аналогичными тем, какими выражаются химические реакции

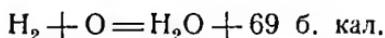
Уравнения:



показывают: первое — что 2 молекулы водорода, действуя на 1 молекулу кислорода, образуют 2 молекулы воды, второе же — 2 атома ртути, реагируя с 1 молекулой кислорода, образуют 2 молекулы окиси ртути.

Мы можем сказать также, что 2 г водорода, соединяясь с 16 г кислорода, дают 18 г воды, или же 200 г ртути при соединении с 16 г кислорода образуют 216 г окиси ртути.

Можно условиться выражать химическим знаком элемента не только его атомный вес, но и запас химической энергии, заключающийся в его атоме. Взяв весовые количества, пропорциональные атомным весам элементов, или, иначе, столько граммов каждого элемента, сколько единиц в его атомном весе, мы можем написать уравнения, в левой части которых будет находиться запас химической энергии в элементах, а в правой — запас химической энергии в образовавшемся сложном теле плюс количество тепла, выделившегося при образовании этого тела. Например уравнение:



показывает, что в 2 г водорода вместе с 16 г кислорода количество химической энергии более, чем в 18 г воды, на количество, эквивалентное 69 б. кал.

То же обозначает уравнение:



200 г ртути и 16 г кислорода содержат столько же химической энергии, сколько ее в 216 г окиси ртути плюс 42 б. кал.

Эти уравнения количеств энергии позволяют производить с ними те же операции, какие производятся с алгебраическими уравнениями. Так, уравнение:



показывает, что разность между количествами химической энергии свободных ртути и кислорода и окиси ртути эквивалентна 42 б. кал.

Уравнение:

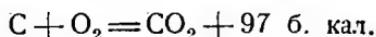


показывает, что при разложении окиси ртути (216 г) на ртуть (200 г) и кислород (16 г) поглощается 42 б. кал.

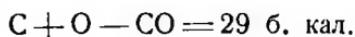
Пользуясь подобного рода уравнениями, мы можем легко вычислить количество тепла, выделяющегося при различных химических реакциях.

Так с помощью подобного рода уравнений, легко можно вычислить теплоту таких химических реакций, которые недоступны калориметрическому измерению.

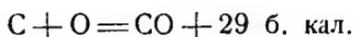
Например, теплота образования окиси углерода из угля и кислорода вычисляется на основании теплоты образования углекислоты из угля и кислорода и теплоты сгорания окиси углерода:



Вычитая второе уравнение из первого, получаем:



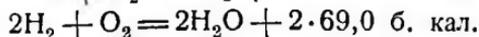
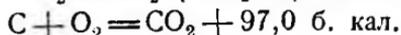
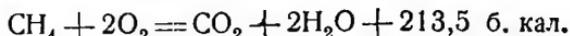
или:



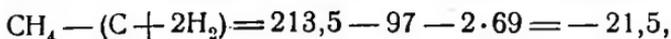
Итак, теплота образования окиси углерода равна 29 б. кал.

Теплота образования органических соединений вычисляется на осно-

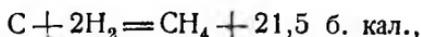
вании теплоты их горения: например, теплота горения метана, по Бертелло, равна 213,5; отсюда:



Вычитая из первого уравнения второе и третье, получаем:



откуда:



т. е. теплота образования грамм-молекулы метана из угля и водорода равна 21,5 б. кал.

Второй закон термодинамики

§ 22. Первый закон термодинамики, устанавливающий эквивалентность тепла и механической работы, не указывает, в каком направлении могут совершаться различные процессы в природе. Например, если мы имеем два тела различной температуры, причем теплота переходит с одного на другое, то на основании первого закона термодинамики мы можем сказать, что количество теплоты, отданной одним телом, равно количеству теплоты, полученного другим, но, в каком направлении произошел переход тепла, закон сохранения энергии не указывает.

Вопрос о направлении различных процессов может быть решен во многих случаях на основании следующего второго закона термодинамики, который был высказан Клаузиусом: невозможно для самодействующей машины без помощи внешнего агента перенести тепло от какого-нибудь тела на другое тело, имеющее высшую температуру.

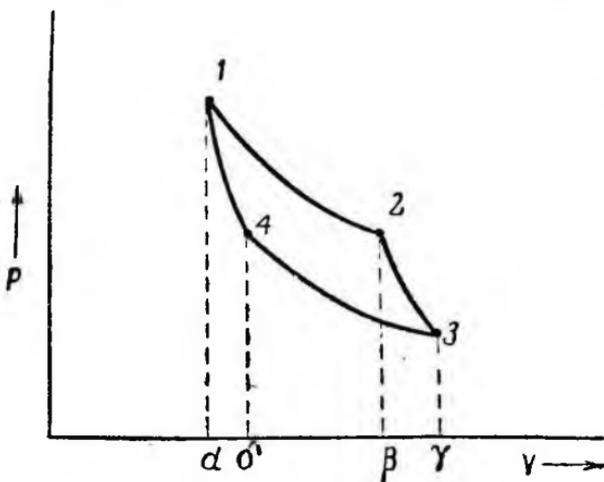


Рис. 24. Цикл Карно.

Круговой процесс Карно

§ 23. Для того чтобы показать, какие выводы могут быть получены на основании второго закона термодинамики, рассмотрим работу

одной воображаемой машины, впервые описанной Сади Карно (Sadi Carnot) в его «Размышлениях о двигательной силе огня» (Reflexions sur la puissance motrice du feu), опубликованных в 1824 г.

Представим себе некоторое количество газа (к тем же результатам мы придем, если возьмем какое угодно вещество), заключенного

в цилиндре, снабженном поршнем. Предположим, что стенки цилиндра и поршень, вполне непроницаемы для теплоты, дно же цилиндра есть совершенный проводник тепла и имеет такую незначительную теплоемкость, что теплота, требуемая для повышения его температуры, совершенно ничтожна. Пусть начальное состояние газа определяется абсолютной температурой T , давлением p и объемом v . На рисунке 24 начальное состояние газа соответствует точке $p_1(1\alpha)$, а $v_1 = \alpha$.

Первая операция

Предположим, что цилиндр с газом поставлен на некоторое тело A , имеющее температуру T , и предоставим поршню постепенно подниматься. Вследствие расширения газ будет охлаждаться, но как только температура его начнет падать, теплота из теплого тела A будет переходить через совершенно проводящее дно и повысит температуру опять до T . При этом предполагается, что тело A настолько велико, что при этом переходе теплоты температура его не понижается.

Газ при этом будет расширяться при постоянной температуре, и изменение давления в зависимости от объема будет изображено изотермой 12, величина же работы, произведенной газом, изобразится площадью $\alpha 12\beta$. Точка 2 будет соответствовать состоянию газа в конце первой операции при объеме v_2 и давлении p_2 (2 β).

Согласно § 17, работа газа в этом процессе:

$$W_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1},$$

а количество теплоты, затраченное на эту работу и заимствованное от тела A :

$$Q = ART_1 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Вторая операция

Перенесем теперь цилиндр с теплого тела A на подставку C , которая вполне непроницаема для теплоты, и предоставим газу расширяться, причем это расширение будет происходить без потерь и притока тепла, а следовательно, с понижением температуры, и зависимость объема от давления изобразится адиабатой 23, причем в конце этой операции объем будет $v_3(\gamma)$, давление — $p_3(3\gamma)$, абсолютная температура — T_2 . Работа, произведенная газом, представляется площадью $\beta 23\gamma$.

Согласно § 19, уравнение (VI):

$$W_2 = \frac{R}{\gamma - 1} (T_1 - T_2).$$

Третья операция

Цилиндр помещаем на холодном теле B , имеющем температуру T_2 ; так как температура газа и тела B равны между собой, то перехода тепла не будет, но как только мы начнем сжимать газ, он начнет на-

греваться; будем сжимать газ постепенно, так что полученное тепло будет сейчас же уходить на холодное тело B , и температура газа во время сжатия будет оставаться равной T_2 . Тело B предполагается настолько большим, что температура его от перехода к нему тепла не повышается. Остановим этот процесс, когда объем сделается равным v_4 , а давление — p_4 (4δ). В этой операции зависимость между объемом и давлением изобразится изотермой 4З. Работа, произведенная внешним давлением на газ, согласно § 17:

$$W_2 = -RT_2 \ln \frac{v_4}{v_3}.$$

Эта работа отрицательная, если мы будем считать работу, произведенную газом, положительной; количество отданной теплоты телу B :

$$Q_2 = ART_2 \ln \frac{v_4}{v_3}.$$

Четвертая операция

Мы останавливаем третью операцию так, чтобы газ, перенесенный на непроводящую подставку C и подвергнутый адиабатному процессу, т. е. сжатию без притока и потери теплоты, пришел опять в первоначальное состояние (1), т. е. при температуре T_1 и давлении p_1 занял объем v_1 .

Изменение объема от давления в этом периоде изображается адиабатой 14, работа же, произведенная внешним давлением на газ, согласно § 19:

$$W_4 = \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1).$$

Отсюда видно, что:

$$W_2 = -W_4,$$

т. е. работа, произведенная во второй и четвертой операциях, равна по величине и противоположна по знаку.

Подводя итоги, мы видим, что газ подвергся ряду операций, после которых пришел опять в совершенно такое же состояние, в котором был вначале. Такой ряд операций называется круговым процессом.

При этом круговом процессе газом было получено от теплого тела A количество тепла Q_1 и отдано холодному телу B количество тепла Q_2 , следовательно, газ получил количество тепла $Q = Q_1 - Q_2$. Кроме того, газом совершена следующая работа, выраженная площадью $\alpha 12\beta$, во время второй операции площадью $\beta 23\gamma$; площадь $\alpha 123\gamma$, равная сумме этих площадей, изобразит положительную работу, произведенную газом в первую и вторую операции.

В третьей и второй операциях внешним давлением была произведена работа на газ; площадь, равная разности площадей $\alpha 123\gamma$ и $\alpha 143\gamma$, изобразит отрицательную работу, произведенную газом во время третьей и четвертой операций.

Площадь 1 2 3 4, равная разности площадей $\alpha 123\gamma$ и $\alpha 143\gamma$, изображает положительную работу H , произведенную газом во время кругового процесса.

Итак, полный физический результат кругового процесса состоит в следующем:

1. Количество теплоты Q_1 получено от тела A (будем называть его далее нагревателем) при температуре T_1 .

2. Газом произведена работа, количество которой изображено площадью 1 2 3 4.

3. Количество теплоты Q_2 отдано телу B (будем называть его холодильником) при низшей температуре T_2 .

§ 24. Особенность рассмотренной нами машины Карно заключается в следующем: «получает ли она теплоту от горячего тела или же отдает ее холодному телу — температура вещества в машине очень мало отличается от температуры тела, находящегося в тепловом сообщении с веществом».

«Предполагая, что проводимость дна цилиндра достаточно велика или же, что движения поршня достаточно медленны, мы можем сделать действительную разность температур, производящую передвижение температур, как угодно малой».

«Если изменить на обратное направление движение поршня, когда вещество находится в тепловом сообщении с A или B , то первое действие обнаружится в изменении температуры работающего вещества; но самого малого изменения температуры будет достаточно для того, чтобы изменить направление перемещения теплоты в обратном смысле, если движение только достаточно медленно»¹.

Предположим теперь, что машина работает в обратном направлении, т. е. сперва газ расширяется по адиабате 1 4 до объема v_4 , давления p_4 и температуры T_2 , затем, приведенный в сообщение с телом B , он, расширяясь по изотерме 3 4, заимствует от тела B количество тепла, равное Q_2 , и доходит до объема v_3 при давлении p_3 ; далее, будем сжимать его по адиабате 2 3 и доведем до температуры T_1 , при объеме v_2 и давлении p_2 , в заключение, приведя его в сообщение с телом A при температуре T_1 , будем сжимать его по изотерме 1 2, причем, когда газ займет первоначальный объем при начальном давлении p , он уступит телу A количество теплоты, равное Q_1 .

«Единственная разница между прямым и обратным действием машины следующая: при прямом действии работающее вещество должно быть немного холоднее A , когда оно получит от него теплоту, и немного теплее, чем B , когда оно ее отдает; при обратном действии вещество должно быть теплее, чем A , когда оно отдает теплоту, и холоднее, чем B , когда оно получает теплоту. Но, заставляя машину работать достаточно медленно, эту разницу можно довести до тех границ, кото-

¹ Клерк Максвелл, Теория теплоты в элементарной обработке, пер. А. Королькова, стр. 129.

При обратном действии количества тепла Q_2 взято от холодного тела B при температуре T_2 , а большее количество Q_1 отдано теплоте телу A при высшей температуре, причем на газ произведена работа внешним давлением, измеряемая площадью 1 2 3 4.

рые мы пожелаем назначить, так что с теоретической точки зрения мы можем рассматривать машину Карно как совершенно обратимую»¹.

«Обратное действие машины Карно показывает нам, что возможно перенести теплоту с холодного тела на горячее, но операция эта может быть произведена только на счет известного количества механической работы».

«Перемещение теплоты из горячего тела в холодное может быть произведено посредством тепловой машины, и в этом случае часть теплоты обращается в механическую работу или же посредством проводимости, что происходит само собой, без всякого обращения теплоты в работу. Поэтому оказывается, что теплота может переходить из горячих тел в холодные двумя различными способами.

Один из них, который требует очень сложной машины, почти (хотя не совсем) обратим, так что, затрачивая полученную нами работу, мы можем возратить почти всю теплоту от холодного тела к теплomu. Второй способ передачи теплоты происходит сам собой, как только два тела приближены одно к другому; этот способ необратим, так как теплота никогда не переходит сама собой от холодного тела к теплomu; последний процесс может быть произведен только искусственной машиной на счет механической работы»².

§ 25. В круговом процессе Карно работа H , произведенная газом, равна сумме работ, произведенных в 4 вышеописанных операциях:

$$H = W_1 + W_2 + W_3 + W_4.$$

Так как (§ 23):

$$W_2 = -W_3,$$

то:

$$H = W_1 + W_3 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4}.$$

Согласно формуле (V) § 18:

$$\left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2}; \quad \left(\frac{v_4}{v_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2},$$

откуда:

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1},$$

или:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}.$$

На основании этого получаем:

$$H = E(Q_1 - Q_2) = R(T_1 - T_2) \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (\text{VII})$$

¹ Клерк Максвелл, Теория теплоты в элементарной обработке, стр. 130.

² Клерк Максвелл, Теория теплоты в элементарной обработке.

С другой стороны, работа H произведена на счет количества тепла $Q_1 - Q_2$ и, следовательно:

$$H = E(Q_1 - Q_2) = R(T_1 - T_2) \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (\text{VIII})$$

Кроме того, имеем:

$$EQ_1 = RT_1 \ln \frac{v_2}{v_1} \quad (\text{IX})$$

$$EQ_2 = RT_2 \ln \frac{v_3}{v_4} = RT_2 \ln \frac{v_2}{v_1}. \quad (\text{X})$$

Деля почленно (VIII) уравнение на (IX) и (X), получаем:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{XI})$$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2}, \quad (\text{XII})$$

т. е. количество теплоты, превращенной в работу, относится к количеству тепла, заимствованного от нагревателя (или отданного холодильнику), как разность температур нагревателя и холодильника к абсолютной температуре нагревателя (или холодильника).

Из уравнения (IV) и (V) получаются следующие соотношения:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad (\text{XIII})$$

или:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (\text{XIV})$$

т. е. количество тепла, заимствованного от нагревателя, относится к таковому же, отданному холодильнику, как абсолютная температура нагревателя к абсолютной температуре холодильника.

Отношение:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{XV})$$

называется коэффициентом полезного действия машины.

Уравнение (XV) показывает, что коэффициент полезного действия обратной машины зависит от разности температур нагревателя и холодильника и от температуры нагревателя. Отсюда, зная температуру нагревателя и холодильника, легко вычислить коэффициент полезного действия. Например, если температура нагревателя $S_1 = 100^\circ \text{C}$, а холодильника $S_2 = 0^\circ \text{C}$,

то:

$$\eta = \frac{373 - 273}{373} = \frac{100}{373} = 0,268,$$

т. е. при этих условиях только 0,268 всего количества тепла, полученного от нагревателя, будут превращены в работу, остальное количество будет передано холодильнику.

§ 26. Мы ввели коэффициент полезного действия обратимой машины Карно, причем работающим веществом был совершенный газ, но можно доказать, что при обратимом круговом процессе коэффициент полезного действия при всяком веществе будет тот же, что и при газе, лишь бы оно работало между теми же температурами.

Это следует из знаменитого принципа Карно, высказанного им в такой форме: движущаяся сила тепла не зависит от природы работающих тел, и ее величина определяется единственно температурами тех тел, между которыми в конце концов происходит перенос тепла. Но Карно неправильно полагал, что при круговом процессе теплота, взятая от нагревателя, целиком передается холодильнику, несколько не затрачиваясь, и доказывал свой принцип на невозможности получения *perpetuum mobile*.

После установления первого закона термодинамики Клаузиус и В. Томсон (лорд Кельвин) в 1850 г. почти одновременно установили второй закон термодинамики (§ 22) и на основании его доказали справедливость принципа Карно.

Клаузиус формулирует принцип Карно следующим образом: экономический коэффициент кругового обратимого процесса, происходящего между одним нагревателем и одним холодильником, т. е. отношение полезно затраченной теплоты $Q = Q_1 - Q_2$ ко всей полученной от нагревателя теплоты Q_1 , не зависит от рода, т. е. вещества тела, совершающего этот процесс.

Приложение второго закона термодинамики к явлениям испарения и плавления тел

§ 27. Не останавливаясь на доказательстве положения, что экономический коэффициент обратимой машины Карно имеет наибольшее возможное значение, т. е. что экономический коэффициент η^1 любого данного обратимого или необратимого процесса, совершающегося между теми же температурами, что и цикл Карно, не может быть больше η , мы рассмотрим приложение полученных нами выводов к некоторым явлениям перехода тел из одного состояния в другое.

Из подобного рода явлений видное место занимает явление испарения жидкостей и плавления твердых тел.

При этом тела при одних и тех же температуре и давлении находятся в двух различных состояниях; частью в жидком, а частью в газообразном или частью в твердом, а частью в жидком.

Объем, занимаемый веществом, состоит из двух частей: v_1 — объема вещества в первом состоянии и v_2 — объема во втором.

Количество теплоты, необходимое для перехода единицы массы вещества из жидкого (твердого) состояния в парообразное (жидкое), называется скрытой теплотой испарения (плавления).

Под v_1 будем обозначать удельный объем жидкого (твердого) тела, под v_2 — удельный объем пара (жидкости)¹.

Пусть PS — изотерма (рис. 25), соответствующая давлению P и температуре S ; в случае жидкости и пара (а также твердого тела и жидкости) изотерма будет прямой линией, параллельной оси абсцисс (линия объема).

Пусть QT будет другая изотерма, соответствующая давлению Q и температуре T (причем $T < S$).

Пусть линии BA и CD будут адиабаты, пересекающие изотермы в точках A, B, C, D .

Предположим, что мы произвели с телом следующий круговой процесс: при температуре S и давлении P тело испаряется (плавится), причем объем его увеличивается от объема PB до объема PC , и оно получает от нагревателя количество теплоты:

$$Q_1 = L \frac{BC}{v_2 - v_1},$$

где L — скрытая теплота испарения (плавления) при температуре S .

Затем тело расширяется по адиабате C , причем температура его понижается до T . Далее, тело при температуре T сжимается по изотерме AD и отдает холодильнику количество тепла:

$$Q_2 = L_1 \frac{AD}{v'_2 - v'_1},$$

где L_1 — скрытая теплота испарения (плавления), а v'_2 и v'_1 — удельные объемы тел, соответствующие температуре T .

Наконец, тело по адиабате AB приходит в свое первоначальное состояние.

При этом круговом процессе тело получило от нагревателя количество тепла, равное:

$$Q_1 = L_1 \frac{BC}{v_2 - v_1}, \quad (a)$$

и совершило работу, измеряемую площадью:

$$ABCD = \frac{1}{2} (BC + AD) (P - Q),$$

если разность давления мала, то BC можно принять равной AD , и тогда

$$ABCD = BC (P - Q).$$

¹ Как известно, под удельным объемом разумеют объем, занятый единицей массы вещества. Если d плотность тела, то удельный объем $v = \frac{1}{d}$.

Но согласно формулам (V) и (II) § 17—18 та же работа выражается иначе:

$$ABCD = E(Q_1 - Q_2) = EQ_1 \frac{S - T}{S},$$

где E — механический эквивалент тепла.

Отсюда, принимая во внимание уравнение (a), получаем:

$$BC(P - Q) = E \cdot L \cdot \frac{BC}{v_2 - v_1} \cdot \frac{S - T}{S},$$

или:

$$EL = (v_2 - v_1) \cdot S \cdot \frac{\Delta p}{\Delta T} = (v_2 - v_1) S \cdot \frac{P - Q}{S - T}. \quad (\text{XVI})$$

Разности $P - Q$ и $S - T$ при этом могут быть как угодно малы. Обозначая эти разности через Δp и ΔT , мы получаем следующую формулу:

$$EL = (v_2 - v_1) S \frac{\Delta p}{\Delta T} = (v_2 - v_1) S \cdot \frac{dp}{dT}, \quad (\text{XVII})$$

где dp представляет бесконечно малое приращение давления тела при бесконечно малом повышении температуры dT .

§ 28. Формула (XVII) устанавливает соотношение между скрытой теплотой испарения тела, с одной стороны, и увеличением его объема, абсолютной температурой испарения и приращением упругости пара с температурой — с другой.

Точно такая же формула устанавливает соотношение между скрытой теплотой плавления тела и абсолютной температурой плавления, увеличением объема при переходе тела в жидкое состояние и внешним давлением.

Температура плавления тела считалась не зависящей от давления, согласно же формуле (XVII), она должна изменяться в зависимости от давления.

Пусть S — температура плавления вещества при давлении, равном P , а T — его точка плавления при давлении Q .

Согласно формуле (XVI) § 27, имеем:

$$\frac{S - T}{P - Q} = (v_2 - v_1) \cdot \frac{S}{EL}, \quad (\text{XVIII})$$

где v_2 — удельный объем жидкого тела, а v_1 — твердого.

Если мы будем выражать давление в атмосферах и примем, что $P = 1$ атм., то получаем:

$$\Delta T = T - S = (Q - 1) \frac{S}{EL}, \quad (\text{XIX})$$

где ΔT — величина, на которую изменяется температура плавления от увеличения давления на величину, равную $Q - 1$.

Для тех тел, для которых $v_2 > v_1$ (т. е. при плавлении тело расширяется) ΔT — величина положительная, т. е. с увеличением давления точка плавления повышается.

Это заключение подтверждается опытами Бунзена над парафином и китовым жиром:

	Точка плавления	Давление (в атмосферах)		Точка плавления	Давление (в атмосферах)
Китовый жир	47,7	1	Парафин	46,3	1
	48,3	29		48,9	85
	49,7	96		49,9	100
	50,9	256			

По опытам Муссона и Гопкинса приведем температуры плавления следующих тел:

Давление (в атмосферах)	Китовый жир	Воск	Стеарин	Сера
1	50°	64,5°	72,5°	107°
519	68°	74,6°	73,6°	135,2°
793	80,2°	80,2°	79,2°	140,5°

В том случае, когда $v_1 > v_2$ (т. е. тело при плавлении сжимается, как, например, вода), ΔT — величина отрицательная; с увеличением давления точка плавления понижается.

Для воды это было впервые указано Джемсом Томсоном: объем 1 г воды при 0°: $v_2 = 1,0001 \text{ см}^3$, объем 1 г льда: $v_1 = 1,0908 \text{ см}^3$, абсолютная температура плавления $S = 273$; L (скрытая теплота плавления) — 79 калорий, откуда $EL = 79 \cdot 42700 \text{ г/см}$; в формуле (II) давление выражено в атмосферах, для перевода их в весовые единицы нужно знать, что давление 1 атм. равно давлению 1 033,3 г на 1 см².

Вставляя эти величины в формулу (II), получаем:

$$\Delta T = T - S = \frac{1033,3(Q-1)(1,0001-1,0908) \cdot 273}{42700 \cdot 79}$$

$$\Delta T = \frac{1033,3(Q-1)0,0907 \cdot 273}{42700 \cdot 79} = 0,0076(Q-1),$$

т. е. при каждом увеличении давления на 1 атм. точка таяния льда понижается на 0,0076°.

Этот теоретический вывод вполне подтверждается данными опыта Д. Томсона.

§ 29. В дополнение к вышеприведенным данным следующая таблица содержит некоторые из результатов опытов Бриджмена, производившего определение температуры плавления тел под давлением в несколько тысяч атмосфер.

Давление	Ртуть	Вода	Калий	Натрий	Углекислота	Хлороформ	Анилин
1	— 39°	0°	62,5°	97,5°	— 56,6°	— 61,0°	— 6,4
12 000 кг	22°	39°	179,6°	177,2°	93,5°	107,9°	165,9

Таким образом, мы видим, что при высоких давлениях температура плавления тел (и в том числе воды) сильно повышается, так что при давлении в $20\,670\text{ кг/см}^2$ получается, можно сказать, «горячий лед», плавящийся при $76,36^\circ$.

Что касается теплоты плавления, то вообще при большом интервале давлений (от 1 до $12\,000\text{ кг}$), было замечено правильное, но небольшое увеличение теплоты плавления и заметное уменьшение разности объемов $v_2 - v_1 = \Delta v$.

Нужно отметить следующие исключения: для хлороформа и четыреххлористого кремния уменьшение Δv значительно более слабо, чем для других тел; далее, для бромформа, паранитрофенола и паратолуидина теплота плавления проходит через максимум. Для висмута теплота плавления падает, когда давление растёт, между тем как Δv увеличивается почти на $\frac{1}{9}$ своей величины.

Температура же плавления изменяется очень значительно; для четыреххлористого углерода (CCl_4) она возрастает от $22,5^\circ$ при 1 кг давления до $211,9^\circ$ при $9\,000\text{ кг}$.

ТЕРМОХИМИЯ

Начало термохимических исследований

§ 1. Так называется отдел химии, посвященный изучению тепловых явлений, происходящих при химических реакциях. Начало термохимических исследований было положено Лавуазье и Лапласом.

В своем „Мемуаре о теплоте“ (1780) они установили первый основной принцип термохимии. Указав на различие между свободной теплотой (*chaleur libre*) и скрытой (*chaleur latente*), они говорят: «Если при образовании какого-либо соединения или при изменении состояния тела происходит уменьшение свободной теплоты, то эта теплота восстанет вся целиком, когда тела вернутся к первоначальному состоянию, и, обратно, если при образовании какого-либо состояния или перемене состояния тела происходит увеличение свободной теплоты, то новое количество теплоты выделится при обратном переходе в первоначальное состояние». Этот вывод они формулируют далее в более общем виде. «Всякие изменения теплоты, которые испытывает система тел при переходе из одного состояния в другое, совершаются в обратном порядке, когда система возвращается в свое первоначальное состояние». В настоящее время мы знаем, что этот основной закон термохимии является логическим следствием закона сохранения энергии.

§ 2. После Лавуазье термохимическими исследованиями занимались Румфорд, Дэви, Дальтон и Дебре, но их исследования ограничивались отдельными измерениями теплот сгорания различных тел (главным образом угля и различного рода топлива) в кислороде. Значительный шаг вперед был сделан Г. Гессом, установившим в 1840 г. закон постоянства сумм тепла, согласно которому количество тепла, выделяющегося (или поглощающегося) при химических процессах, зависит только от начального и конечного состояния системы тел, участвовавших в этих процессах.

Термохимические обозначения Ю. Томсена

§ 3. Ю. Томсен был первым термохимиком, применившим закон сохранения энергии к химическим явлениям.

Количество тепла, эквивалентное всему запасу химической энергии тела, Ю. Томсен назвал термодинамическим эквивалентом тела; тела с одинаковыми термодинамическими эквивалентами он назвал изо-

динамическими, а с неравными — гетеродинамическими. Для одного и того же тела термодинамический эквивалент всегда один и тот же: для изомерных тел он различен. Алгебраическую сумму количества тепла, выделяющегося при химической реакции, Ю. Томсен предложил назвать тепловым эффектом, причем последний может быть положительным (если тепло выделяется) и отрицательным (если тепло поглощается). Величина теплового эффекта зависит от термодинамических эквивалентов всех тел, участвующих в реакции: она есть разность между суммой термодинамических эквивалентов веществ, образующих соединение, и термодинамическим эквивалентом образовавшегося соединения, или

$$W = x' + x'' + x''' - r, \quad (1)$$

где W — тепловой эффект, x' , x'' и x''' — термодинамические эквиваленты составных тел, а r — соединения.

Нетрудно видеть, что из высказанного положения, основанного на законе сохранения энергии, вытекает как следствие закон Гесса.

§ 4. В 1866 г. появилась первая работа М. Бертело (1827—1907) «Recherches de Thermochimie, 1-er Mémoire etc.» и затем в течение ряда десятилетий продолжались работы этого ученого, обогатившего термохимию множеством новых фактов, методов и законностей.

Из германских ученых укажем на Штомана (Stohmann) (1832—1897), подвергнувшего систематическому исследованию теплоты сгорания органических соединений и различного рода пищевых тел.

§ 5. Из русских ученых, работавших в области термохимии, укажем Н. Н. Бекетова и В. Ф. Лугинина. Теоретические и опытные исследования Н. Н. Бекетова в упомянутой области начались в 50-х годах XIX века и продолжались в течение более 50 лет. Но первое место среди русских термохимиков занимает В. Ф. Лугинин (1834—1911) как по числу работ, произведенных им в разных областях термохимии, так и по его деятельности, направленной к распространению сведений по термохимии в России. В 1890 г. им была создана в Московском университете термическая лаборатория, в которой обучались не только студенты Московского университета, но профессора и преподаватели из других университетов и высших учебных заведений. Им были разработаны и усовершенствованы многие методы калориметрических исследований. Труды же: «Описание различных методов определения теплот горения органических соединений», Москва, 1894 г., и «Руководство к калориметрии» (совместно с А. Н. Щукаревым), Москва, 1905 г., содержат подробное и обстоятельное изложение калориметрических методов.

Заведующим ныне термохимической лабораторией им. В. Ф. Лугинина проф. М. М. Поповым издана книга «Термометрия и калориметрия» (1934), являющаяся ценным руководством при лабораторных термохимических исследованиях.

Термохимические обозначения

§ 6. Количество тепла, выделяющееся при образовании какого-либо химического соединения, показывает, насколько меньше запас потенциальной химической энергии сложного тела (выраженный в тепловых

единицах) сравнительно с запасом ее в элементах. Мы не можем знать всего запаса химической энергии, находящегося в элементах, т. е. нам неизвестно, какое бы количество тепла мы получили, если бы всю химическую энергию данного элемента превратили в теплоту. Мы можем измерить только изменения запаса энергии при образовании сложного тела.

В главе IV, в § 22, указано, как можно вычислять тепловой эффект различных химических реакций на основании данных опытов.

Единицей для измерения тепла служит малая калория, т. е. количество тепла, которое требуется для того, чтобы поднять температуру 1 г воды от $14\frac{1}{2}^{\circ}$ до $15\frac{1}{2}^{\circ}$ по Цельсию.

Так как в настоящее время все более и более распространяется электрометрический метод определения тепла, при котором тепло выражается в джоулях, то приводим следующие данные:

1 м. кал. = 4,1833 междунар. джоулей = 4,1850 абсол. дж.

1 абсолютный джоуль = 10^7 эрг.

1 международный джоуль = 0,2390 м. кал.

Уравнение Кирхгоффа

§ 7. Зависимость теплоты реакции от температуры может быть выведена на основании закона сохранения энергии. Пусть Q_0 обозначает тепловой эффект какой-либо реакции при температуре t_0 , а Q_1 — то же, при t_1 , Σc — сумма молекулярных теплоемкостей исходных веществ, Σc_1 — то же, продуктов реакции. Представим следующий круговой процесс, при котором система, претерпев ряд изменений, возвращается к начальному состоянию, так что сумма всех тепловых (выделенных и поглощенных) эффектов будет равна нулю: 1) реакция совершается при t_0 , причем выделяется Q_0 ; 2) продукты реакции нагреваются от t_0 до t_1 , при этом поглощается тепло, равное $\Sigma c_1(t_1 - t_0)$; 3) при t_1 реакция идет в обратном направлении, причем поглощается количество тепла Q_1 ; 4) первоначальные тела охлаждаются от t_1 до t_0 , причем выделится $\Sigma c_0(t_1 - t_0)$. Принимая выделившиеся количества тепла положительными, а поглощенные отрицательными, мы можем написать следующее уравнение:

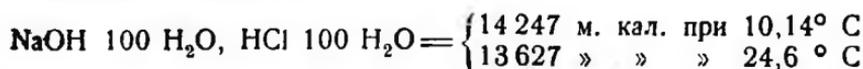
$$Q_0 - (t_1 - t_0) \Sigma c_1 - Q_1 + (t_1 - t_0) \Sigma c_0 = 0,$$

откуда:

$$\frac{Q_1 - Q_0}{t_1 - t_0} = \Sigma c_0 - \Sigma c_1, \quad (II)$$

т. е. увеличение теплового эффекта при повышении температуры на 1° равняется разности между теплоемкостью тел реагирующих (c_0) и теплоемкостью продуктов реакции (c_1) (закон Кирхгоффа).

Пример. Ю. Томсен нашел следующие теплоты нейтрализации и теплоемкости растворов:



откуда $Q_{25} - Q_{10} = -620$, а $\frac{Q_{24} - Q_{10}}{14,46} = -43$.

Тепловой эквивалент растворов:

NaOH, 100 H ₂ O	= 1 781 м. кал.
HCl, 100 H ₂ O	= 1 770 » »
Сумма Σc_0	= 3 551 » »
NaCl, 201 H ₂ O. Σc_1	= 3 596 » »
$\Sigma c_0 - \Sigma c_1$	= - 45 » »

Совпадение полное.

Так как теплоемкость тел во многих случаях легко доступна измерению, то температурный коэффициент теплового эффекта может быть легче определяем по формуле (II), чем непосредственным измерением теплоты реакции при различных температурах.

§ 8. Если молекулярные теплоемкости Σc_0 и Σc_1 будут равны между собой, тепловой эффект не будет изменяться с температурой. При реакциях между твердыми телами, а также жидкими растворами тепловой эффект изменяется с температурой незначительно, так как Σc_0 и Σc_1 или равны между собой или приближаются друг к другу.

Если зависимость теплоемкости тел от температуры выразим формулой:

$$c_t = c_0 + at + bt^2 + \dots,$$

для исходных веществ:

$$c_0 = C_0 + a_0t + b_0t^2 + \dots,$$

для продуктов реакции:

$$c_1 = C_1 + a_1t + b_1t^2 + \dots,$$

то, вставляя подобное выражение в уравнение (II), получаем:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{Q_1 - Q_0}{t_1 - t_0} = \Sigma c_0 - \Sigma c_1 = \Sigma c_0 - \Sigma c_1 + (\Sigma a_0 - \Sigma a_1)t + (\Sigma b_0 - \Sigma b_1)t^2 + \dots, \quad (III)$$

т. е. зависимость теплового эффекта от температуры может быть выражена формулой:

$$Q = Q_0 + at + \beta t^2 \dots, \quad (IV)$$

где α и β могут быть вычислены на основании коэффициентов a_0 , b_0 , a_1 , b_1 и т. д.

Формула (IV) служит в том случае, если реакции, совершаемые при разных температурах, относятся к одному и тому же агрегатному состоянию тел. Если же при переходе от одной температуры к другой состояние тел изменяется, то, кроме теплоемкостей (Σc), нужно принять во внимание теплоту плавления, испарения и т. д.

Теплота реакций при постоянном давлении и постоянном объеме

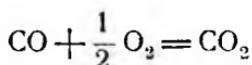
§ 9. Если при реакции происходит увеличение объема, равное Δv , а внешнее давление равно p , то происходящая при этом работа равна $p\Delta v$. Если при реакции объем увеличивается (Δv — положительно), то

система производит внешнюю работу, на которую затрачивается тепло, и теплота реакций при постоянном объеме будет больше таковой при постоянном давлении. В том же случае, когда происходит сжатие (Δv — отрицательно), наблюдается обратное явление — теплота реакции при постоянном давлении больше таковой при постоянном объеме. Если при реакции выделяется 1 грамм-молекула газа (например при действии серной кислоты на цинк), то при этом выделяющийся газ производит внешнюю работу ($p\Delta v$), эквивалентную 1,98 *T* м. кал.

Теплота, выделяющаяся при реакции между газообразными телами при постоянном давлении и температуре, равна теплоте соединения при постоянном объеме, уменьшенной на произведение $RT = 1,98 T$ м. кал. и разности числа газообразных грамм-молекул до (n_0) и после (n_1) реакции ($n_1 - n_0$):

$$Q_p = Q_v - 1,98 T(n_0 - n_1). \quad (V)$$

Для реакции:



$$n_1 - n_0 = 1,5 - 1,0 = 0,5 \text{ и}$$

$$Q_p = Q_v - T = 67,900 \text{ м. кал.} - (237 \times 15) = 67\ 612 \text{ м. кал.}$$

Теплота растворения

§ 10. При растворении различных тел в каком-либо растворителе, например в воде, происходит поглощение или выделение тепла, величина которого зависит как от природы растворенного тела, так и от количества растворителя и от температуры. При растворении какого-либо тела в постепенно увеличивающемся количестве растворителя тепловой эффект все более и более приближается к известному пределу, так что дальнейшее прибавление воды к разведенным растворам не сопровождается измеримым тепловым эффектом. Обыкновенно это наблюдается, когда на 1 грамм-молекулу растворенного тела приходится 200, 300 и более молей (грамм-молекул) воды. Под первой теплотой растворения понимают количество тепла, поглощающееся или выделяющееся при растворении 1 моля тела в таком количестве воды, что дальнейшее его прибавление не сопровождается измеримым тепловым эффектом. Такое количество воды Ю. Томсен обозначает значком *Aq*. Большинство определений теплоты растворения относится к температуре 18° С.

§ 11. Растворение газов в воде во многих случаях бывает настолько мало, что тепловой эффект при этом не может быть измерен, вследствие его незначительности. Но для некоторых он был измерен, и в следующей таблице помещены данные Ю. Томсена. При растворении газа в воде совершается отрицательная внешняя работа, так как происходит уменьшение объема системы. Эта работа для 1 моля газа равна 580 м. кал., а поэтому это число нужно отнять из данных таблицы, если желают знать теплоту растворения.

Теплота растворения газов в воде

Число молей воды на 1 моль газа	Теплота поглощения 1 моля газа
HCl...300	17 315 м. кал.
HBr...400	19 940 » »
HJ...500	19 219 » »
H ₂ S...900	4 560 » »

§ 12. При растворении в воде жидкостей наблюдается также выделение различных количеств тепла. Наиболее значительное количество тепла выделяется при растворении серной и пироксерной кислот.

Ю. Томсен дает следующую эмпирическую формулу для вычисления количества тепла, выделяющегося при растворении серной кислоты в воде:

$$(H_2SO_4 \cdot nH_2O) = \frac{n \cdot 17,860}{n + 1,7983} \text{ м. кал.} \quad (a)$$

В следующей таблице в графе I приведены числа, данные Ю. Томсеном, в графе II — числа, найденные позднейшими исследователями.

Таблица 14

Теплота растворения серной кислоты

n	Найдено		Вычислено по формуле (a)
	I при 18°	II при 15°	
1	6 379	6 710	6 382
2	9 418	10 020	9 404
3	11 137	—	11 167
4	—	11 830	12 320
5	13 103	—	13 135
9	14 952	15 580	14 886
19	16 256	17 600	16 315
1 599	17 875	19 040	17 840

Для азотной кислоты:

$$(HNO_3 \cdot n!H_2O) = \frac{n \cdot 8 974}{n + 1,737} \text{ м. кал.}$$

Таблица 15

Теплота растворения азотной кислоты

	Найдено	Вычислено	Разность
	Малые калории		
0,5	2 005	2 008	— 3
1	3 285	3 285	0
1,5	4 160	4 160	0
3	5 710	5 690	20
5	6 655	6 668	— 13
10	7 318	7 646	— 328
320	7 493	8 827	— 1 366

Для теплоты растворения HCl Ю. Томсен дает такую формулу:

$$HCl \cdot (m + 1)H_2O = \frac{m}{m + 1} \cdot 11 980 + 5 375 \text{ м. кал.},$$

при $m = 0$,

$$(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}) = 5\,375 \text{ м. кал.},$$

а при $m = \infty$,

$$(\text{HCl}, \text{Aq}) = 17\,355 \text{ м. кал.}$$

§ 13. При растворении твердых тел наблюдается во многих случаях отрицательный тепловой эффект (или поглощение тепла); в некоторых случаях происходит значительное выделение тепла, например при растворении KOH и CuSO_4 и других соединений. Такое различие отношение к воде легко объясняется: при растворении твердого тела в воде происходит его превращение в жидкое состояние, а это превращение сопровождается поглощением тепла; если затем химическое взаимодействие между растворяемым телом и водой сопровождается выделением тепла, то последнее может быть менее теплоты плавления твердого тела, а поэтому тепловой эффект при растворении будет отрицательным.

Тепловой эффект может быть представлен в виде:

$$Q = -S + q,$$

где S — теплота плавления твердого тела, q — тепло, выделяющееся при химическом взаимодействии растворенного тела и растворителя.

Если $q < S$, Q — отрицательно, если $q > S$, то Q — положительно, т. е. происходит выделение тепла.

Последнее наблюдается при растворении многих безводных солей, которые способны образовывать гидраты, например CuSO_4 и многие другие.

$$(\text{CuCl}_2, \text{Aq}) = 17\,410 \text{ м. кал.}$$

$$(\text{CuSO}_4, \text{Aq}) = 15\,800 \text{ » »}$$

$$(\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{Aq}) = 9\,300 \text{ » »}$$

$$(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{Aq}) = -2\,700 \text{ » »}$$

Поглощение тепла вообще наблюдается при растворении тел, не образующих с водой гидратов, например:

$$(\text{KCl}, \text{Aq}) = -4\,440 \text{ м. кал.}$$

$$(\text{NaCl}, \text{Aq}) = -1\,180 \text{ » »}$$

Ю. Томсен делит исследованные им соли на две группы: к первой принадлежат такие соли, теплота растворения и разведения которых положительна, ко второй — такие, для которых она отрицательна. Первую группу составляют безводные азотнокислые соли: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; сернокислые: MgSO_4 , MnSO_4 , Li_2SO_4 и CuSO_4 ; хлористые: CaCl_2 , MgCl_2 , ZnCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 и др.

Ко второй группе принадлежат: NaCl , NH_4Cl , KCl , KBr , NaNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и др.

Принцип Ле-Шателье — Вант-Гоффа

§ 14. В 1883—1884 гг. был установлен принцип Ле-Шателье — Вант-Гоффа, согласно которому в системе, находящейся в состоянии химического или физического равновесия, при действии на нее сил,

вызывающих изменение равновесия, возникает изменение равновесия, препятствующее производимому действию.

Согласно этому принципу, растворимость твердых тел должна уменьшаться при повышении температуры, если тело растворяется с выделением тепла, и увеличиваться, если при растворении тела наблюдается поглощение тепла. Опытные данные как бы противоречат такому выводу; растворимость многих тел увеличивается с температурой, несмотря на то, что при образовании раствора выделяется тепло. Нужно принять во внимание, что принцип Ле-Шателье — Вант-Гоффа применяется к состоянию равновесия растворов, т. е. тогда, когда твердое тело находится в равновесии с насыщенным раствором и под теплотой растворения, в этом случае надо принимать тепловой эффект при переходе твердого тела в раствор почти насыщенный, т. е. бесконечно близкий к насыщению. Этот тепловой эффект называется последней теплотой растворения.

§ 15. В § 10 указано, что Ю. Томсен понимал под теплотой растворения. Количество тепла, которое выделяется или поглощается при растворении 1 моля тела в таком количестве воды, что получается раствор, при разведении которого не замечается никакого теплового эффекта, называют первой теплотой растворения.

Промежуточной теплотой растворения называют тепловой эффект растворения твердого тела в его растворе какой-либо концентрации. Так как дальнейшее разведение такого раствора сопровождается выделением или поглощением тепла, то ясно, что промежуточная теплота растворения отличается от теплоты растворения. Кроме того, ее величина находится в зависимости от концентрации раствора.

Последняя теплота растворения представляет предельный случай для промежуточной теплоты растворения, когда концентрация раствора достигает наивысшей величины. Непосредственно калориметрическим определением последнюю теплоту растворения определить нельзя, так как для растворения потребуется бесконечно большое время. Но ее можно определить или из первой теплоты растворения, вычитая из нее теплоту разведения, или же можно определить теплоту осаждения твердого тела из пересыщенного раствора.

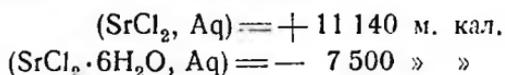
На основании чисел следующей таблицы можно заключить, что первая и промежуточная теплоты растворения резко различаются не только по величине, но и по знаку. Выделяющаяся теплота считается положительной, а поглощающаяся отрицательной.

Число молей $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворяющихся в 198 молях воды	Тепловой эффект	Число молей $\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяющихся в 198 молях воды	Тепловой эффект
1	+ 3 700	11,0	9 100
2,02	6 600	18,8	— 1 000
4,15	10 500	19,6	— 3 100
7,07	11 700	24,75	— 19 800
9,95	11 700		

Судя по таблице, при растворении $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в большом количестве воды выделяется тепло, поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, можно ожидать, что ее растворимость с температурой понизится, а наблюдается как раз обратное, но нужно принимать последнюю теплоту растворения, для которой получается отрицательная величина, а следовательно, растворимость должна возрастать по мере повышения температуры.

Теплота гидратации

§ 16. На основании закона Гесса теплота гидратации соли равна разности между теплотой растворения безводной соли и теплотой растворения ее кристаллогидрата, например:



откуда теплота гидратации $(\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 18\,640 \text{ м. кал.}$

Теплота гидратации представляет сумму двух величин: во-первых, теплоты превращения жидкой воды в твердую (или теплоты плавления с обратным знаком) и, во-вторых, теплоты, выделяемой вследствие химического соединения воды и соли. Первая величина известна: она равна 1 440 м. кал. для 1 моля воды. Следовательно, теплота соединения SrCl_2 с $6\text{H}_2\text{O}$ (тверд.) $= 18\,640 - 6 \cdot 1\,440 = 10\,000 \text{ м. кал.}$

Теплота гидратации различных солей очень различна: она зависит как от природы соли, так и от числа присоединенных молекул воды. Известно, что многие соли образуют несколько кристаллогидратов, например $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т. п.

Теплота нейтрализации

§ 17. Теплотой нейтрализации называют то количество тепла, которое выделяется при нейтрализации кислоты эквивалентным количеством основания.

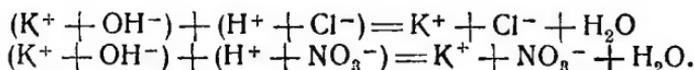
Если мы будем к крепкому раствору кислоты приливать такой же раствор щелочи, то тепловой эффект, наблюдаемый при этом, будет представлять собой сумму многих величин; кроме теплоты нейтрализации, в него будут входить теплоты разведения кислоты и щелочи, а эти последние очень разнообразны и зависят от природы как кислоты, так и основания. Поэтому для того, чтобы получить сравнимые результаты при нейтрализации разных кислот, Ю. Томсен брал настолько разведенные растворы (на 1 моль кислоты и основания 100 и более молей воды), что при разбавлении их не получалось заметного теплового эффекта.

Главнейшие результаты, к которым пришел Ю. Томсен, следующие: одноосновные кислоты показывают наиболее простое отношение при нейтрализации; теплота нейтрализации растет пропорционально количеству едкого натра, пока последнее не достигнет 1 моля на 1 моль кислоты, далее не наблюдается заметного теплового эффекта (только при фтористо-водородной кислоте происходит вследствие действия фтористого водорода на образовавшийся фтористый натрий заметное поглощение тепла).

Для большинства кислот теплота нейтрализации 1 моля едкого натра приблизительно одинакова: для 17 из 21 им исследованных одноосновных кислот (HCl, HNO₃, HBr, HPO₃ и др.) в среднем она равна 13 640 м. кал.; для фтористого водорода теплота нейтрализации самая большая, а именно равна 16 270 м. кал.; для хлорноватистой кислоты, сернистого водорода и цианистого водорода она, напротив, значительно меньше: 9 980, 7 740, 2 770 м. кал.

Двухосновные кислоты по отношению к тепловому эффекту, который наблюдается при нейтрализации первой и второй молекул едкого натра, могут быть разделены на 3 группы: 1) платино-хлороводородная (H₂PtCl₆) и кремне-фтороводородная кислота (H₂SiF₆), у которых тепловой эффект для первой и второй молекул едкого натра один и тот же (в среднем 13 500 м. кал.); 2) серная, селеновая, щавелевая и винная кислоты, при нейтрализации которых первая молекула едкого натра выделяет меньшее количество тепла, чем вторая. При нейтрализации серной кислоты первой молекулой едкого натра выделяется 14 750, а второй — 16 630 м. кал.; 3) сернистая, селенистая, угольная и борная кислоты. При этих кислотах первая молекула едкого натра дает больший тепловой эффект, чем вторая. Разница колеблется между 1 850 и 2 770 м. кал. При сернистой кислоте первая молекула едкого натра выделяет 15 870, а вторая — 3 100 м. кал.

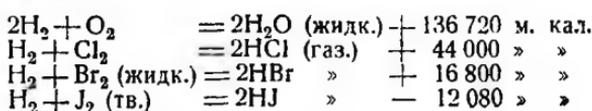
§ 18. Теория электролитической диссоциации легко объясняет, почему при нейтрализации различных одноосновных кислот выделяется одно и то же количество тепла (около 13 500 м. кал.) на 1 моль едкого кали. В разведенных растворах сильных кислот (HNO₃, HCl и др.) находятся главным образом ионы H⁺ и NO₃⁻ или Cl⁻, а в растворах едкого кали или натра находятся K⁺ или Na⁺ и OH⁻. При смешении же растворов едкого кали и соляной кислоты ионы калия K⁺ и хлора Cl⁻ так ими и остаются, ибо степень диссоциации образующейся из них соли близка к таковой кислоты и основания, а катион H⁺ и анион OH⁻ образуют молекулу H₂O. Уравнение реакции можно изобразить так:



Таким образом в обоих случаях образуется только молекула воды, и 13,5 б. кал. представляют теплоту образования молекулы воды из H⁺ и OH⁻. Это же число получается на основании измерений электропроводности воды при различных температурах (Кольрауш и Гейдвейлер).

Теплота образования

§ 19. Под теплотой образования какого-либо соединения понимают то количество тепла, которое выделяется при образовании этого соединения из элементов, его составляющих. Так, теплота образования при постоянном объеме:



При сравнении теплот образования различных соединений из элементов было бы ошибочно заключить, что теплоты образования представляют только соединения атомов различных элементов друг с другом. Это было бы так, если бы молекулы элементов состояли из одного атома, но мы знаем, что молекулы только немногих элементов удовлетворяют этому условию, большинство же элементов состоит из более или менее сложных молекул; поэтому образование даже наиболее простых соединений (например HCl, HBr и т. д.) представляет не реакции присоединения одних атомов к другим, а реакции обменного разложения.

Например, в случае образования хлористого водорода, прежде чем атомы хлора и водорода соединятся, молекулы водорода и хлора должны распасться на отдельные атомы, на что должно затрачиваться некоторое, известное нам постоянное количество энергии. Поэтому 44 000 м. кал. представляют разность между количеством теплот, выделяемых при соединении 2 свободных грамм-атомов водорода с 2 свободными грамм-атомами хлора, и теплотой, поглощаемой при разложении 1 моля водорода и 1 моля хлора на свободные атомы.

Таким образом, теплота образования какого-либо соединения из элементов представляет собой разность между теплотой соединения свободных атомов и теплотой разложения (или диссоциации) молекул элементов на отдельные атомы.

§ 20. Последняя величина в большинстве случаев нам неизвестна; только для некоторых немногих элементов в настоящее время она определена с некоторым приближением и притом косвенным путем.

Для определения теплоты образования молекул из атомов пользуются различными методами; из них мы укажем на определение константы равновесия при диссоциации молекул простых тел от действия высокой температуры и на метод, основанный на спектроскопических исследованиях полосатых спектров молекул H₂, O₂ и др. Не останавливаясь на описании последнего, приведем в следующей таблице теплоты образования молекул (в больших калориях):

H + H = H ₂	101,0	O + O = O ₂	126,0—128,0
F + F = F ₂	63,5	S + S = S ₂	Ок. 90
Cl + Cl = Cl ₂	57,0	Se + Se = Se ₂	Ок. 80
Br + Br = Br ₂	46,0	Te + Te = Te ₂	Ок. 65
J + J = J ₂	34,5	N + N = N ₂	220,0

§ 21. Пользуясь цифрами этой таблицы, а также § 19, мы можем вычислить теплоту образования галоидоводородов (HCl, HBr, HJ) из свободных атомов по следующим уравнениям:

$$(H_2, R_2) = 2(H, R) - (H, H) - (R, R)$$

или:

$$2(H, R) = (H, H) + (R, R) + (H_2, R_2),$$

где: R = F, Cl, Br, J.

Отсюда получим:

$$2(H, F) = 128 + 101 + 63,5 = 292,5 \text{ б. кал.}$$

$$2(H, Cl) = 44 + 101 + 57 = 202 \text{ » »}$$

$$2(H, Br) = 24 + 101 + 46 = 177 \text{ » »}$$

$$2(H, J) = 6 + 101 + 35 = 130 \text{ » »}$$

§ 22. Теплота образования соединений, как можно видеть, находится в зависимости от атомного веса входящих в него элементов. Так, теплота образования соединений водорода с галоидами убывает с увеличением атомного веса галоида:

$$\begin{aligned}(\text{H}_2, \text{F}_2) &= 128\,000 \text{ м. кал.} \\(\text{H}_2, \text{Cl}_2) &= 44\,000 \text{ » } \text{ »} \\(\text{H}_2, \text{Br}_2) &= 16\,800 \text{ » } \text{ »} \\(\text{H}_2, \text{I}_2) &= 12\,080 \text{ » } \text{ »}\end{aligned}$$

То же самое наблюдается для элементов VI группы периодической системы элементов.

Прежде всего приведем термохимические данные Ю. Томсена для образования воды.

а) Теплота образования 1 моля воды из кислорода и водорода при постоянном давлении:

$$(\text{H}_2, \text{O}) = 68\,496 - 7t,$$

если при этом получается жидкая вода при температуре t .

б) Теплота образования 1 моля воды из кислорода и водорода при постоянном давлении:

$$(\text{H}_2, \text{O}) = 57\,904 - 1,65t,$$

если при этом образуется парообразная вода при t .

Что касается водородных соединений других элементов VI группы, то:

	Температура диссоциации
$(\text{H}_2, \text{O}) = 57\,900 \text{ м. кал.}$	ок. 100°
$(\text{H}_2, \text{S}) = 2\,730 \text{ » } \text{ »}$	400°
$(\text{H}_2, \text{Se крист.}) = -25\,400 \text{ » } \text{ »}$	250°
$(\text{H}_2, \text{Te}) = -35\,000 \text{ » } \text{ »}$	Комп. темп.

И здесь мы видим, что теплота образования водородистых соединений уменьшается с увеличением атомного веса, температура же диссоциации понижается.

§ 23. При сопоставлении теплот соединения и температур диссоциации видно, что чем больший тепловой эффект, тем более стойким является соединение. Но было бы ошибочно, если бы мы заключили, что стойкость соединения зависит только от теплоты его образования.

Многие эндотермические тела, т. е. тела, образующиеся с поглощением тепла, например циан, окись азота, выдерживают очень высокие температуры, тогда как тела экзотермические разлагаются при более низкой температуре.

Еще в 1865 г. Н. Н. Бекетов указал, что на стойкость соединения оказывают большое влияние относительные веса атомов, входящих в соединение. Чем ближе между собой атомные веса элементов, тем более высокую температуру может выдерживать их соединение, не разлагаясь.

§ 24. Зависимость теплоты образования от атомного веса элементов можно заметить также на галондных соединениях металлов, как показывают следующие таблицы:

Теплота образования галондных соединений металлов I группы

LiF	144 700 м. кал.	NaBr	85 800 м. кал.
LiCl	98 000 » »	NaJ	69 100 » »
LiBr	87 000 » »	KF	134 500 » »
LiJ	71 250 » »	KCl	105 600 » »
NaF	136 600 » »	KBr	95 300 » »
NaCl	97 700 » »	KJ	80 100 » »

Теплота образования галондных соединений щелочно-земельных металлов

MgF ₂	264 300	CaF ₂	289 400	SrF ₂	289 000	BaF ₂	226 000
MgCl ₂	152 000	CaCl ₂	190 300	SrCl ₂	197 700	BaCl ₂	205 000
MgBr ₂	121 000	CaBr ₂	162 100	SrBr ₂	158 100	BaBr ₂	179 800
MgJ ₂	84 800	CaJ ₂	127 400	SrJ ₂	123 100	BaJ ₂	147 500

Теплота образования галондных соединений металлов II группы нечетных рядов

ZnF ₂	192 800	CdF ₂	192 700	HgF ₂	—
ZnCl ₂	98 700	CdCl ₂	93 240	HgCl ₂	53 200
ZnBr ₂	76 000	CdBr ₂	75 200	HgBr ₂	40 500
ZnJ ₂	49 200	CdJ ₂	49 800	HgJ ₂	25 200

Из таблицы видно, что теплоты образования галондных соединений одного и того же металла уменьшаются по мере возрастания атомного веса галонда. Что же касается теплоты образования соединений, образуемых одним и тем же галондом с различными металлами, то они возрастают по мере увеличения атомного веса металла в случае щелочных и щелочно-земельных металлов и уменьшаются при металлах цинковой группы.

§ 25. Переходя к теплоте образования окислов, укажем, что теплоты образования находятся в связи с другими химическими и физическими свойствами соединений.

«Самое существенное изменение, — говорит Н. Н. Бекетов, — находится в прямой связи с термохимическими данными — это изменение объемов и притом отнесенное не к газообразному, а к жидкому и твердому состоянию». Известно, что при образовании многих соединений происходит сильное сжатие: при образовании окисей щелочных металлов происходит настолько сильное сжатие, что молекулярный объем окиси (в твердом состоянии) меньше объема находящегося в нем металла (в свободном состоянии); при образовании окисей щелочно-земельных металлов сжатие тоже сильное, но уже в меньшей степени. Н. Н. Бекетов указал, что в большинстве случаев сжатие идет в ту же сторону, что и выделение тепла, т. е. большему выделению тепла соответствует большее сжатие. Иногда эти числа даже прямо пропорциональны друг другу. Следующая таблица содержит теплоты образования (в больших калориях) и сжатие галондных солей и окисей (для кислорода взят атомный объем в жидком состоянии).

Соединения	Сжатие (в %) Cl	Теплота образования Cl	Сжатие (в %) Br	Теплота образования Br	Сжатие (в %) J	Теплота образования J	Соединения	Сжатие (в %)	Теплота образования
K	48,4	105,6	33	95,3	24	80	MgO	62,0	149
Na	46,0	97,7	30	85,7	12,3	69	Li ₂ O	61,4	140
Li	45,7	93,8	—	—	—	—	CuO	60	131
Ba	40	97	22	85	—	—	Na ₂ O	58	100
Ca	35,7	85	—	—	—	—	ZnO	47	85
Sr	32	41,3	21	32,2	8	20	PbO	31	55
Mg	30,8	29,3	20,7	22,7	—	13,8	BaO	40,3—47,7	124
							Cu ₂ O	22	40,8

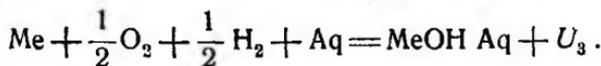
При сопоставлении величины теплового эффекта при образовании окисей металлов с величиной сжатия, наблюдаемого при этом, видно, что теплота образования тем больше, чем сильнее сжатие. Этот параллелизм находит себе объяснение, если мы предположим, что при образовании окисей металлов происходит не только превращение их в твердое состояние, но и полимеризация: молекула окиси в твердом состоянии представляет собой сложную группу из нескольких простых групп, состав окиси кальция, например, выражается не CaO, а (CaO)*n*.

§ 26. Теплота образования окисей металлов очень разнообразна и находится в зависимости от атомного веса металла. На первом месте стоит магний, который при соединении с 1 грамм-атомом кислорода выделяет 145 800 м. кал.; затем следуют металлы щелочных земель и щелочные, тогда как остальные металлы могут быть поставлены в следующем нисходящем порядке: Mn, Zn, Cd, Co, Ni, Pb, Te, Cu, Hg, Pd, Pt, Ag, Au. Тепловой эффект для золота отрицателен: он равен — 4 400 м. кал. для 1 грамм-атома кислорода.

В дополнение к предыдущей таблице приведем еще следующую:

MnO	90 800 м. кал.	NiO	57 900 м. кал.
ZnO	83 000 » »	PbO	52 700 » »
SnO	70 700 » »	CuO	37 800 » »
CdO	65 200 » »	HgO	21 500 » »
FeO	65 000 » »	Ag ₂ O	6 500 » »
CoO	57 000 » »		

§ 27. Следующая таблица содержит числа U_1 , U_2 , и U_3 соответственно приводимым уравнениям реакций щелочных металлов:



	U_1	U_2	U_3
Li	142,8	117,3	121,6
Na	100,7	102,7	112,5
K	85,8	101,8	116,5
Rb	83,51	102,0	115,1
Cs	83,7	10,0	117,1

§ 28. В общем в таблице замечаются те же отношения, что и при галоидных солях; так, теплота соединений лития в обоих рядах отличается от таковой других металлов. Для натрия тоже замечается некоторое отклонение. Заслуживает внимания то обстоятельство, что теплоты образования окисей наиболее близко подходят к таковым фтористых соединений; это находится в связи с тем, что кислород и фтор являются соседями в периодической системе элементов.

Теплоты образования литиевых и натриевых соединений являются наибольшими. Начиная с калия, теплоты образования как Me_2O , так и MeCl мало отличаются между собой, хотя замечается их правильное убывание с увеличением атомного веса металла.

При этом нужно принять во внимание, что для того, чтобы узнать теплоту образования солей из свободных атомов, надо прибавить теплоту диссоциации атомов кислорода и теплоту испарения металла.

Тепловой эффект тогда возрастает почти в три раза, и различия теплот образования окисей калия, рубидия и цезия относительно еще более уменьшаются.

Следует отметить также интересный факт: теплоты образования гидратов окисей щелочных металлов как в твердом состоянии (U_2), так и в разбавленных растворах (U_3) для всех металлов, за исключением лития, почти одинаковы.

§ 29. Ограничимся сообщением только этих данных относительно теплоты образования неорганических соединений.

В настоящее время мы обладаем громадным материалом, касающимся теплоты образования различных химических соединений. Таблицы теплот образования можно найти в известном *Handbuch der Allgemeinen Chemie* Оствальда, *Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt*, в трудах Бертело, Ю. Томсена, В. Ф. Лугинина и др. На русском языке: в *Технической энциклопедии*. Справочник физич., химич. и технологич. величин, т. VII, 1931 г. Относительно теплот горения см. Ив. Каблуков, *Термохимия*, изд. 2-е, 1934 г.

Но нужно сказать, что этот громадный материал не представляется однородным. Теплоты образования одного и того же соединения, определенные различными исследователями, не всегда получаются одинаковыми. Это происходит оттого, что точное калориметрическое исследование требует соблюдения многих условий, которые не всегда одинаково соблюдаются. Одно из этих условий — чистота и однородность исходных материалов. Это, повидимому, простое условие на практике соблюсти довольно трудно и во многих случаях почти невозможно: получить, например, химически чистый какой-нибудь металл, например железо, возможно только в исключительных случаях. Ввиду этого теплота образования какого-либо соединения в большинстве случаев определяется не прямым, а обратным путем, а это, конечно, может вести к не вполне точным результатам.

Теплота горения

§ 30. Теплота горения какого-либо органического соединения представляет то количество тепла, которое выделяется, когда 1 моль (грамм-молекула) тела сгорает вполне, причем ее углерод образует угольный

ангидрид, водород — воду, сера — сернистый ангидрид, некоторые же элементы, каковы азот, галоиды, серебро, платина и т. п., выделяются в свободном состоянии. М. Бертело выработал способ определения теплот горения веществ, сжигая их не в струе кислорода под давлением, близким к атмосферному, а в замкнутом пространстве, в кислороде под давлением 25 атм. При этих условиях, как он убедился на ряде опытов, сгорание вещества происходит мгновенно, и можно сжигать чисто, т. е. с обращением в углекислоту и воду, всякие вещества, как газообразные, так жидкие и твердые. С помощью своего метода Бертело определил теплоту горения алмаза и различных видов аморфного угля, а ученики его исследовали самые разнообразные органические соединения. Бертело назвал прибор, им изобретенный, калориметрической бомбой (рис. 26-а, б, в). Она состоит из стального тигля, выложенного внутри слоем платины, толщиной около 1 мм. Бертело обращал особенное

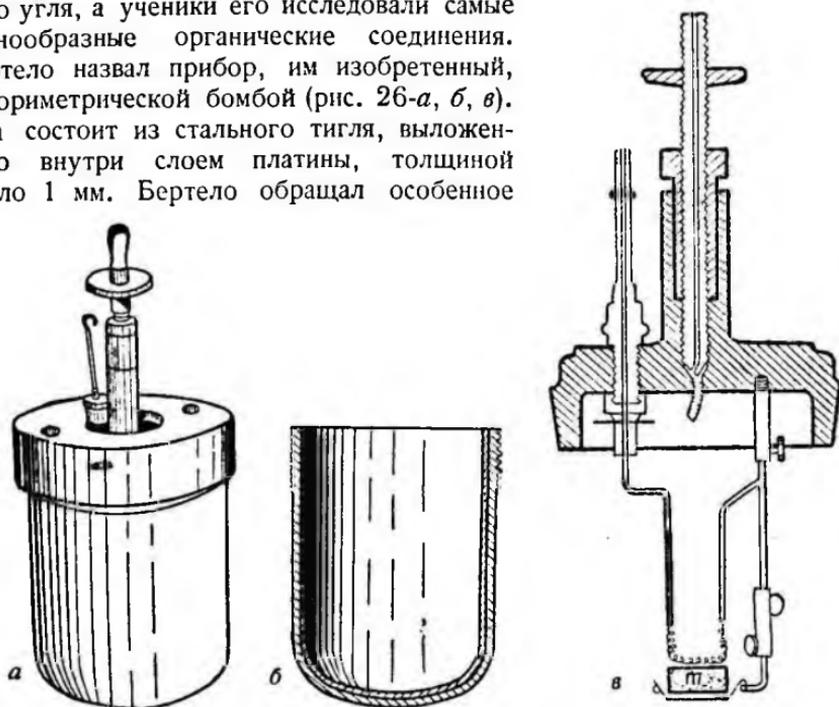


Рис. 26. Калориметрическая бомба:

а — общий вид, б — нижняя часть бомбы, в — головная часть бомбы.

внимание на качество стали, из которой изготовляется его бомба; он советовал употреблять для этого лучшую мягкую сталь, приготовленную по способу Сименса. Тигель этот герметически запирается притертой к нему крышкой, почти целиком сделанной из платины. В сосуд, образованный таким образом, накачивается кислород до 25 атм. давления, и в этом сдавленном кислороде производят сжигание исследуемого вещества¹.

§ 31. Высокая цена калориметрической бомбы Бертело, на изготовление которой затрачивается более килограмма платины, побудила французского инженера Малера изобрести более дешевый прибор, удовле-

¹ Подробное описание опыта сжигания в калориметрической бомбе см. у В. Ф. Лугинина в его работе «Описание различных методов», а также у М. М. Попова.

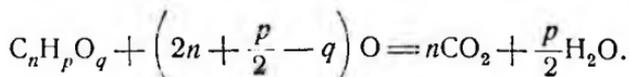
творяющий тем же условиям. Существенное изменение, сделанное Малером на первоначальном приборе, состоит в замене платины, покрывающей внутренность бомбы Бертело, слоем особенной эмали белого цвета, не страдающей ни от действия высоких температур, ни от кислот, постоянно образующихся от горения.

Прибор, построенный Малером (рис. 27), был представлен Бертело Парижской академии наук в ноябре 1891 г. Он состоит из замкнутого сосуда, имеющего вид бомбы и изготовленного из мягкой ковanej стали, выделанной по способу Сименса. Внутренний объем бомбы Малера — 654 см², а толщина стен — 8 мм; благодаря овальной форме эмалирование внутренней поверхности ее не представляет затруднения; все наружные части этого прибора никелированы.

§ 32. В настоящее время (1941) изготавливаются бомбы без эмали из специального сорта стали, стойкого по отношению к кислотам и кислороду.

Введение калориметрической бомбы в высшей степени повысило точность определения теплоты горения органических соединений (до 0,1%) и значительно упростило такие измерения, имеющие не только научное, но и практическое значение; во многих заводских лабораториях постоянно определяется теплота горения различных видов топлива.

§ 33. В калориметрических бомбах Бертело, Малера и др. при избытке кислорода при давлении до 25 атм. происходит полное горение согласно уравнению:



Нужно различать теплоту горения при постоянном объеме Q_v и при постоянном давлении Q_p . Если при горении происходит изменение объема, то часть выделившегося тепла идет на совершение внешней работы, требующейся для преодоления внешнего давления. Эта работа равна 1,98 T м. кал. для каждой вновь образующейся грамм-молекулы газа (T — температура по абсолютной шкале). На эту величину теплота горения при постоянном объеме будет превышать таковую при постоянном давлении, если происходит увеличение объема. Таким образом, согласно уравнению (V) § 9:

$$Q_v = Q_p + 1,98 (n_1 - n_0) T, \quad (VI)$$

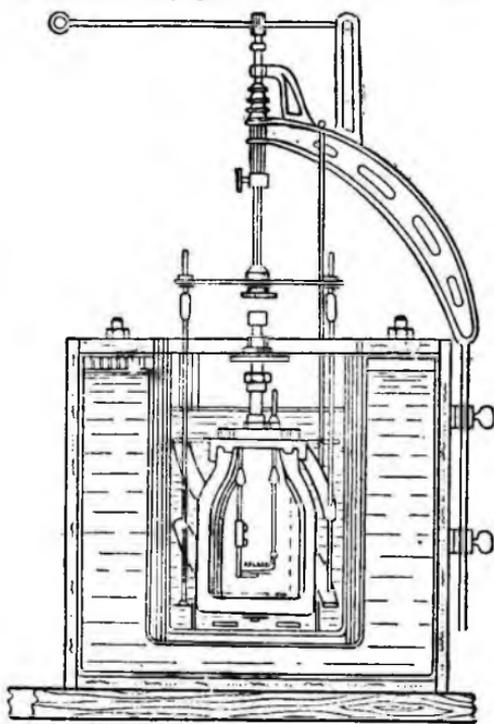


Рис. 27. Разрез калориметра Малера.

где n_1 — число молей газа, образующихся при горении, а n_0 — число молей газа, находившихся до горения.

Когда сжигаемое тело является жидким, то его объемом можно пренебречь, равно как и объемом образующейся жидкой воды. Тогда:

$$n_0 = \frac{2n + \frac{p}{2} - q}{2},$$

откуда:

$$n_1 - n_0 = n - \frac{2n + \frac{p}{2} - q}{2} = -\frac{p}{4} + \frac{q}{2}. \quad (\text{VII})$$

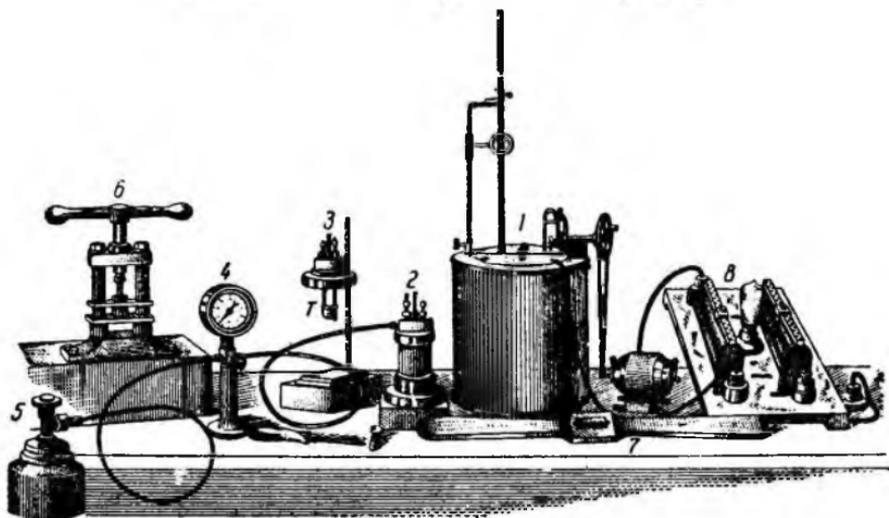


Рис. 28. Общий вид калориметрической установки:

1 — калориметр с термометром; 2 — бомба, вынутая из калориметра; 3 — закручивающаяся головная часть бомбы на специальной подставке; виден кварцевый тигель для сжигаемого вещества; 4 — манометр для регулирования давления кислорода внутри бомбы с металлическими трубками, подводщими кислород; 5 — бомба с клапаном; 6 — пресс для формирования сжигаемого материала и выпрессования накаляемой током проволоки; 7 — ключ для закручивания головной части бомбы; 8 — реостаты для регулирования тока, накаляющего проволоку.

Когда сжигаемое вещество газообразно, то:

$$n_0 = 1 + \frac{2n_1 + \frac{1}{2}p - q}{2}. \quad (\text{VIII})$$

$$n_1 - n_0 = \frac{q}{2} - \frac{p}{4} - 1. \quad (\text{IX})$$

Для всех газообразных углеводородов (где $q = 0$) член $(n_1 - n_0)$ в уравнении (VI) есть величина отрицательная, т. е. теплота горения при постоянном давлении больше таковой при постоянном объеме. Например, при горении метана $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$:

$$n_0 = 3; \quad n_1 = 1, \quad \text{и} \quad n_1 - n_0 = -2.$$

Если примем температуру опыта равной 20°C ($T=293$), то $2 \cdot 1,98 T = 1161$ м. кал.

$$Q_v = Q_p - 2 \cdot 1,98 T = Q_p - 1161 \text{ м. кал.}$$

По Бертелю, теплота горения метана при постоянном давлении 213,5 б. кал., а при постоянном объеме — 214,4 б. кал., т. е. первая превышает вторую на 1100 м. кал.

Для органических соединений, содержащих кислород, в большинстве случаев член $(n_1 - n_0)$ отрицателен, но для целого ряда тел состав которых выражается формулой $C_n H_{2m} O_m$, он равен нулю. К таким телам относятся углеводы. Для них объем образующегося угольного ангидрида равен объему употребляемого при горении кислорода.

При определении теплоты горения нужно всегда принимать во внимание, к какому состоянию тел оно относится — к твердому, жидкому или газообразному, так как теплота горения в жидком или твердом состоянии будет отличаться от таковой в газообразном состоянии на теплоту плавления и испарения.

§ 34. Изучение теплот горения составляло предмет исследования многих ученых (Ю. Томсена, М. Бертелю, Штомана, В. Ф. Лугинина, П. В. Зубова и др.), и к настоящему времени (1941) мы обладаем громадным числовым материалом. Изобретение калориметрической бомбы Бертелю позволило довести точность определения теплот сгорания до 0,1—0,2% (работы П. В. Зубова). Весь этот громадный материал находится в справочниках, химических календарях и т. п. Укажем на некоторые законности:

1. Теплота горения гомологов углеводородов, спиртов и кислот в газообразном состоянии при постоянном давлении отличается на одну и ту же гомологическую разность, в среднем равную 158,6 б. кал., так что теплоты горения можно с достаточной степенью точности выразить уравнением такого вида:

$$Q = a + 158,6n, \quad (X)$$

где a — постоянная для каждого ряда, а n — число атомов углерода в молекуле. Первые члены рядов иногда немного отступают от этого, как это наблюдается для других химических констант.

Т а б л и ц а 17

Углеводороды	Б. кал.	Разность	Спирты	Б. кал.	Разность	Кислоты	Б. кал.	Разность
CH_4	211,9		CH_3O	172,1		CH_2O_2	62,9	154,2
C_2H_6	370,4	158,5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	378,0	155,9	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	207,1	160,5
C_3H_8	529,2	158,8	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	484,0	156,0	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	367,6	157,2
C_4H_{10}	637,2	158,0	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	640,2	156,2	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	524,8	157,5
C_5H_{12}	847,1	157,5				$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	682,3	

Для двухосновных кислот наблюдаются отклонения, указанные Лугининым.

2. Теплота горения метамерных соединений, т. е. имеющих одинаковый состав, но различные химические функции, различны:

Альдегид CH_3CHO	275,3 б. кал.
Окись этилена $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	302,3 » »
Пропионовая кислота $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	366,9 » »
Уксусно-этиловый эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$	395,3 » »

Изомерные тела одинаковой химической функции обладают почти равными теплотами горения. Этот вывод, сделанный ранее, когда точность определения теплоты горения не была столь велика, как в последнее время, оказался не вполне верным. Исследования П. В. Зубова, произведшего определение теплот горения в калориметрической бомбе, с большой точностью показали, что изомеры не обладают вполне одинаковой теплотой горения. Например, теплота горения третичных спиртов менее таковой для вторичных и первичных спиртов. И. А. Кабуковым еще в 1887 г. было указано, что этого нужно было ожидать.

Вышеуказанные и другие законности, наблюдаемые для теплоты горения органических соединений, давно побуждали многих ученых отыскать общую формулу для вычисления теплоты горения органических соединений на основании их состава; такова, например, формула, предложенная французским ученым Лему. В 1922 г. Д. П. Коновалов показал, что теплота горения органических соединений может быть вычислена по количеству кислорода, требующегося для полного сгорания данного соединения.

§ 35. Теплота образования органического соединения равняется разности между теплотой горения элементов, входящих в его состав, и теплотой горения самого соединения. Например, теплота образования углеводорода $(\text{C}_n, \text{H}_{2m})$ равна:

$$(\text{C}_n, \text{H}_{2m}) = n(\text{C}, \text{O}_2) + m(\text{H}_2, \text{O}) - f(\text{C}_n\text{H}_{2m}),$$

где $f(\text{C}_n\text{H}_{2m})$ означает теплоту горения при постоянном объеме.

Зная, что:

$$(\text{C}, 2\text{O}_2) = 96\,960 \text{ м. кал. и } (\text{H}_2, \text{O}) (\text{жидк.}) = 68\,360 \text{ м. кал.}$$

$$\text{и } f(\text{CH}_4) = 211\,930 \text{ м. кал.,}$$

получаем для теплоты образования:

$$(\text{CH}_4) = 21\,750 \text{ м. кал.}$$

Аналогичным образом могут быть вычислены теплоты образования всех органических соединений, теплоты горения которых известны.

Так, для некоторых углеводородов ароматического ряда спиртов и альдегидов имеем:

Таблица 18

	Теплота горения при постоянном давлении	
	в б. калориях	
Бензол (жидк.) C_6H_6	779,2	— 8,2
Толуол » C_7H_8	933,8	0
Ксилол » C_8H_{10}	1 084,2	12
Мезитилен » C_9H_{12}	1 251,6	8,4

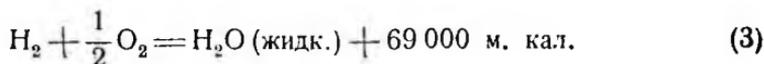
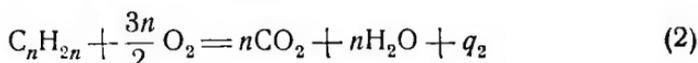
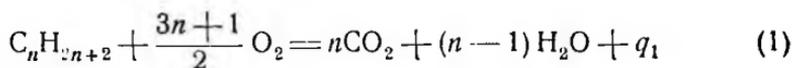
Данные таблицы показывают, что теплота образования органических соединений в сравнении с теплотой горения органических соединений незначительна, для бензола она составляет около 10⁰/₀ теплоты горения, а для ксилола и мезитилена — около 1⁰/₀. Вообще по мере увеличения молекулярного веса углеводорода теплота его образования составляет все меньшую и меньшую долю теплоты его горения.

То же самое наблюдается при других гомологических рядах: для метилового спирта теплота образования равняется почти 36⁰/₀ теплоты горения, для пропилового спирта — около 16⁰/₀, для бутилового — около 16⁰/₀, а для амилового спирта — около 11⁰/₀. Для бензойного альдегида теплота образования составляет менее 3⁰/₀, а для коричневого — менее 1⁰/₀ теплоты горения. Таким образом, этот способ определения теплоты образования органических соединений приводит к результатам, не позволяющим делать какие-либо точные выводы относительно теплоты образования органических соединений. Все ошибки определения теплоты горения органических соединений, а также углерода и водорода падают на теплоту образования, и хотя в настоящее время, как было указано выше, теплоты горения органических соединений определяются иной раз с точностью до 0,1⁰/₀, но такие малые ошибки по отношению к теплоте образования будут составлять более 1⁰/₀. Например, разность между теплотой горения изобутилового спирта и триметилкарбинола составляет 0,6⁰/₀, а теплоты образования этих спиртов различаются более чем на 4⁰/₀ друг от друга.

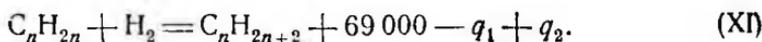
Вот причины, почему долгое время не были подмечены разности в теплоте образования таких изомерных соединений, как первичные, вторичные, третичные спирты и др.

§ 36. Зная теплоту сгорания органических соединений, можно вычислить тепловой эффект таких реакций, как реакции присоединения водорода к непредельным соединениям, восстановления альдегидов в спирты, и обратно: окисления спиртов в альдегиды, кислоты и т. п.

§ 37. Теплота присоединения водорода к непредельным соединениям может быть вычислена на основании теплоты сгорания соответствующих предельных (q_1) и непредельных (q_2) соединений на основании следующих уравнений:

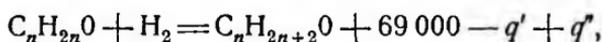


Складывая уравнения (2) и (3) и вычитая (1), получаем:



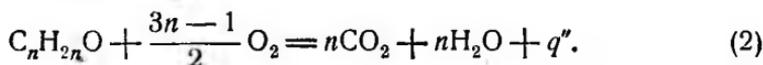
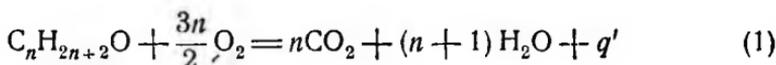
C_nH_{2n}	q_2	C_nH_{2n+2}	q_1	Теплота присоединения H_2 $Q = 69000 - q_1 + q_2$
C_2H_4	332,1	C_2H_6	368,9	32,2
C_3H_6	490,7	C_3H_8	527,1	32,6
C_4H_8	648,0	C_4H_{10}	684,5	32,5
C_5H_{10}	803,2	C_5H_{12}	843,7	38,5

§ 38. Теплота присоединения водорода, при восстановлении альдегидов в спирты, вычисляется по следующему уравнению:

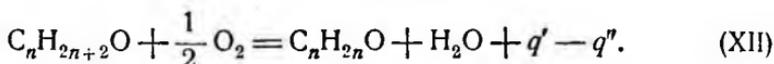


где q' — теплота сгорания спирта, q'' — альдегида.

§ 39. Теплота же окисления спирта в альдегид вычисляется по уравнению:



Вычитая уравнение (2) из уравнения (1), получаем:



Таким образом получается теплота окисления спирта в альдегид причем образуется вода: $Q_1 = q' - q''$, теплота же перехода альдегида в спирт с поглощением водорода: $Q_2 = 69 - q' + q''$;

Альдегид	q''	Спирт	q'	$Q_1 = q' - q''$	$Q_2 = 69 - q' + q''$
C_2H_4O	281,9	C_2H_6O	378,0	46,1	22,9
C_3H_6O	440,7	C_3H_8O	484,0	43,3	25,7

Теплота горения различных видов питательных и других веществ

(в малых калориях на 1 г вещества)

Альбумин из серума	5 917	Крахмал	4 116,0
Яблоки (очищенные)	6 750	Пшеничная мука	3 941,0
Фибрин крови	5 637,1	Пшеничный хлеб без воды	4 302,0
Хлебный мякиш	2 231,0	Горошек	3 911,0
Хлебные корки	4 458,0	Мочевина	2 542,0
Хлеб сухой	3 984,0	Мочевая кислота	2 741,0
Сливочное масло	9 179,0	Пчелиный воск	10 150,0
Казеин	5 858,0	Гемоглобин	5 885,0
Целлюлоза	4 146,0	Морковь	4 519,0
Яйца	3 423,0	Картофель	1 013,0
Яйца высушенные	6 460,0	» сухой	3 752,0
Яичный желток	5 840,9	Клейковина	5 994,8
» альбумин	5 735,2	Лактоза (безводная)	3 952,0
» белок	5 754,0	Левулоза	3 755,0

Кристаллический белок из тык- венных зерен	5 672,0	Рыбий жир	9 107,0
Сало говяжье	9 357,0	Летацин из яичного желтка	7 699,0
Сало свиное	9 380,0	Легумин	5 793,1
» баранье	9 406,0	Льняное масло	9 488,0
» гусиное	9 355,0	» семя	9 262,0
» утиное	9 324,0	Мальтоза	3 949,3
Мясо без жира	5 662,6	Молоко	6 621,0
Мясо сухое обезжиренное	5 434,5	»	609,0
Галактоза	3 722,0	Молочный казеин	5 867,0
Глицерин	4 305,0	Молочный сахар (кристаллич.).	3 951,5
Овсяная мука	4 004,0	Маковое масло	9 597,0
Маковое зерно	9 470,0	Растительный фибрин	5 942,0
Мускулы (без жира) ¹	5 345,0	Сахар (свекловичный)	3 955,2
Оливковое масло	9 467,0	Рис	3 873,0
Осеин	5 039,9	Ветчина	1 980,0
Параглобулин из серума кон- ской крови	5 634,0	» сухая	4 343,0
Пептон	5 299,0	Японский воск	9 180,9

ЗНАЧЕНИЕ ВТОРОГО ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ ДЛЯ ТЕРМОХИМИИ

Принцип наибольшей работы

§ 40. Как Ю. Томсен, так и М. Бертелло полагали, что, зная тепловой эффект реакции, можно предвидеть направление химических реакций. Труд, в котором М. Бертелло дал сводку своих термохимических исследований, озаглавлен: «Опыт химической механики, основанной на термохимии» (1879).

В этом труде им приложено много стараний для подтверждения высказанного им принципа наибольшей работы, согласно которому всякое химическое превращение, совершающееся без посторонней энергии, стремится воспроизвести тело или систему тел, выделяющих наибольшее количество тепла.

Таким образом, достаточно знать тепловой эффект реакций, чтобы сказать, в каком направлении будет идти та или другая реакция. Но, как показали дальнейшие исследования, принцип наибольшей работы не может считаться применимым во всех случаях. Достаточно указать на распространенность обратимых реакций, чтобы видеть, что этот принцип имеет хотя и широкое, но ограниченное применение.

Принцип Бертелло может служить руководящим указателем главным образом для реакций, совершающихся при низкой температуре при реакциях между твердыми телами, причем образуются тоже твердые тела. Отступление же от него наблюдается при реакциях, идущих при высоких температурах.

§ 41. Первый закон термодинамики, или закон сохранения энергии, на основе коего М. Бертелло вывел свой принцип, не дает никаких указаний относительно того, в каком направлении пойдет тот или иной процесс, иными словами, в каком направлении и при каких условиях может совершиться переход энергии с одного тела на другое, а также одного вида энергии в другой. На подобного рода вопросы дает ответ

¹ Мясо, промытое водой, спиртом и эфиром.

второй закон термодинамики, сформулированный Клаузиусом следующим образом: теплота не может «сама собой» (т. е. без содействия внешнего агента) перейти с тела менее нагретого к более нагретому.

Для того чтобы вникнуть в значение этого закона, нужно дать ясный ответ на вопрос: что такое «более нагретое» и «менее нагретое» тело. Можно ли сказать: более нагретое то тело, которое содержит больше теплоты. Такой ответ дать нельзя, ибо бочка воды при 20°C содержит больше теплоты, чем стакан воды при 100°C , но теплота перейдет «сама собой» от стакана воды к бочке, т. е. оттуда, где меньше, туда, где ее больше. В стакане воды при 100°C теплота находится при большем напряжении (температуре), чем в бочке, и величина только напряжения, а не общего запаса теплоты определяет направление перехода. Запас всякой формы энергии измеряется произведением двух величин: так, механическая энергия (потенциальная) измеряется произведением веса тела на высоту над данным уровнем, электрическая энергия — произведением силы тока на электровозбудительную силу (разность потенциалов), тепловая энергия — произведением теплоемкости тел на разность температур и т. д. Первые из приведенных величин — вес, сила тока, теплоемкость — называются факторами емкости; вторые — разность уровней, потенциала, температуры — представляют факторы напряжения. Направление перехода энергии определяется величиной только фактора напряжения, а не всего запаса энергии: тело с малым запасом энергии, находящейся на высоком уровне, передает часть своего запаса другому телу, обладающему громадным запасом энергии, но находящейся на низком уровне.

§ 42. С развитием учения о применении второго закона термодинамики к физическим и химическим явлениям выяснилось, что при полной эквивалентности различных форм энергии самое превращение одной формы энергии в другую может быть более или менее полно, смотря по формам энергии, с которыми мы имеем дело: так, две из них — механическая и электрическая энергии, говоря принципиально, могут вполне превращаться одна в другую, причем одинаково легко как в том, так и в другом направлениях. Так же механическая энергия и электрическая энергия легко и нацело превращаются в теплоту. Обратный же переход последней в механическую или электрическую энергию представляет иную картину: при превращении тепла в работу только часть его может подвергнуться этому превращению, другая же часть остается в виде теплоты.

Нельзя построить тепловую машину, которая работала бы только с одним нагревателем; всякая машина должна иметь холодильник, которому передается значительная часть из всего заимствованного из нагревателя тепла.

Клаузиус, основываясь на цикле Карно, показал, что тепло, превращенное в работу, в самой идеальной машине представляет незначительную часть тепла, заимствованного от нагревателя, другая же часть остается в виде тепла и переходит к холодильнику. Если температура нагревателя 100°C (или $T=373$), а холодильника — 0° ($T=273$), то:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{100}{373} = 0,268$$

(см. гл. III, § 25).

§ 43. Что касается химической энергии, то она может полностью переходить в теплоту, как показывают вышеописанные термохимические исследования; равным образом полное превращение теплоты в химическую энергию наблюдается при таких явлениях, как диссоциация и т. п.

Таким образом, мы видим, что все виды энергии могут сполна превращаться в тепловую, последняя же только в известных случаях может переходить в химическую, при переходе же теплоты в механическую или электрическую энергию для значительной части тепла наблюдается только падение с более высокой температуры до более низкой. Вследствие этого наблюдается непрерывное увеличение тепловой энергии на счет других форм энергии и постепенный переход теплоты от тел высокой температуры к телам более низкой температуры. Это явление называется рассеянием механической энергии, так как для перехода теплоты в механическую работу нужна разность температур нагревателя и холодильника, как это было указано выше (§ 42); чем больше эта разность, тем больше тепла перейдет в механическую работу, если же все тела будут находиться при одинаковой температуре, хотя бы очень высокой, нельзя будет превратить ни одной калории в механическую работу.

Принцип рассеяния энергии был высказан еще в 1853 г. Томсоном в следующей форме: «в материальном мире наблюдается общее стремление к рассеянию механической энергии».

Энтропия

§ 44. Впоследствии Клаузиус (1865) предложил назвать энтропией некоторую величину, находящуюся в точной математической зависимости от степени рассеяния энергии тела или системы тел. На энтропию тела можно смотреть так же, как на его объем, давление, температуру, полную энергию и другие физические свойства тел, зависящие от его действительного состояния. Подобно тому, как мы не можем знать всего количества энергии, заключающейся в данном теле, но можем измерить только разность между энергией системы в различных ее состояниях, так и полная энтропия тела не может быть измерена, а мы можем вычислить только разность энтропии в различных состояниях одного тела или системы тел. Но прежде чем показать, как вычисляется энтропия совершенных газов, мы укажем на различия между обратимыми и необратимыми процессами.

§ 45. Примерами обратимых процессов могут служить испарения воды, плавление твердого тела, диссоциация химических соединений и т. п. Во всех этих случаях в системе тел при известных условиях устанавливается подвижное равновесие, характеризующееся тем, что при одних и тех же условиях температуры и давления в системе происходят изменения, идущие в противоположные стороны: так, когда установится равновесие между жидкостью и ее паром, помещенном в закрытом сосуде, с поверхности жидкости в каждый момент времени будет улетать в виде пара столько же частиц, сколько будет сгущаться из пара в жидкость.

Диссоциация углекислого кальция на окись кальция и углекислоту ($\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$) в замкнутом пространстве очевидно прекращается тогда, когда наступает для каждой температуры определенное подвижное равновесие, при котором в каждый момент столько же частиц углекислого кальция будет разлагаться, сколько и вновь образовываться.

Что касается необратимых процессов, то легко привести множество таких процессов: получение теплоты посредством трения, диффузия газов и жидкостей — вот примеры необратимых явлений.

§ 46. Если система претерпевает изотермический процесс, т. е. ее температура остается неизменной, причем совершается внешняя работа, например, при испарении жидкости или изотермическом расширении газа (§ 17, гл. III), и поглощает извне при абсолютной температуре T тепло dQ , то частное

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (I)$$

носит название прироста энтропии системы. Если система рядом обратимых процессов переходит из состояния A в состояние B , то увеличение энтропии при этом определяется выражением:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = S_B - S_A.$$

Подобно тому как разность полной энергии системы не зависит от пути, которым совершается переход от одного состояния системы (A) в другое (B), так и разность ($S_B - S_A$) зависит только от начального и конечного состояния системы.

Величиной энтропии (как и полной энергии) можно определить состояние системы. В термодинамике доказывается, что в случае перехода системы из A в B обратимым путем:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

где dQ обозначает количество тепла, поглощенного при обратимом процессе. Если же процесс проходит необратимо, причем поглощается тепло dQ' , то:

$$dS > \frac{dQ'}{T}.$$

§ 47. Энтропия совершенных газов может быть вычислена следующим образом: если газ изменяет свой объем обратимым путем, т. е. так, что в каждый момент сохраняется механическое и термическое равновесие, то на основании первого закона термодинамики имеем:

$$dQ = C_v dT + p dv, \quad (II)$$

где dQ — количество тепла, получаемого газом извне, C_v — теплоемкость газа при постоянном объеме, p — давление, dv — приращение объема.

Так как:

$$p = \frac{RT}{v},$$

то:

$$dQ = C_v dT + RT \frac{dv}{v}. \quad (\text{III})$$

Разделив все уравнение на T , получаем:

$$\frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = dS. \quad (\text{IV})$$

Если расширение газа совершается адиабатным путем, т. е. газ при этом ниоткуда не получает и не отдает тепла, то $dQ = 0$, и тогда, интегрируя уравнение (IV), имеем:

$$C_v \ln T + R \ln v = k, \quad (\text{V})$$

где k — константа интегрирования.

Если мы назовем величину S :

$$S = C_v \ln T + R \ln v + k \quad (\text{VI})$$

энтропией газа, то уравнение (V) показывает, что при адиабатном изменении газа энтропия его остается постоянной.

Не зная величины k , мы тем не менее можем на основании уравнения (VI) вычислить изменения энтропии одного и того же газа при переходе его из состояния (I) в состояние (II), т. е. от температуры T к T' и от объема v к объему v_1 .

Согласно уравнению (VI), энтропия газа при T' и v_1 :

$$S_1 = C_v \ln T' + R \ln v_1 + k. \quad (\text{VII})$$

Вычитая (VI) уравнение из (VII), получаем для изменения энтропии:

$$S_1 - S = C_v \ln \frac{T'}{T} + R \ln \frac{v_1}{v} \quad (\text{VIII})$$

или:

$$S_1 = S + C_v \ln \frac{T'}{T} + R \ln \frac{v_1}{v}, \quad (\text{IX})$$

$$S_1 = S + C_v \ln \frac{T'}{T} + R \ln \frac{c}{c_1}, \quad (\text{X})$$

если вместо объемов v , которые содержат 1 моль газа, введем концентрации $c = \frac{1}{v}$.

Таким образом, эти уравнения позволяют определить, насколько энтропия газа при T' и v_1 (или концентрации c_1) отличается от таковой при T и v (или c). Мы можем произвольно выбрать какое-либо состояние газа, при котором считать энтропию равной нулю, и от него отсчитывать значение энтропии, подобно тому, как мы отсчитываем

температуру от нуля термометра Цельсия. Если мы примем за такое начальное состояние, когда $T=1$ и $c=1$, то

$$S = S + c_p \ln T - \ln c. \quad (\text{XI})$$

$$T=1$$

$$c=1$$

Здесь S представляет энтропию 1 моля газа при температуре T и концентрации c , причем обе эти величины могут иметь самые разнообразные значения.

Уравнение (XI) показывает, насколько энтропия 1 моля газа при какой-либо температуре T и концентрации c отличается от таковой при $T=1$ и $c=1$.

§ 48. Когда происходит тепловой обмен между газом и внешней средой, то энтропия газа изменяется на $dS = \frac{dQ}{T}$, т. е. она увеличивается, когда газ нагревается (dQ — положительно), и уменьшается, когда газ охлаждается (т. е. dQ — отрицательно).

Но нужно принять во внимание, что уравнение $dS = \frac{dQ}{T}$ не имеет общего значения, оно верно только тогда, когда при изотермическом процессе одновременно совершается внешняя работа, равная $p dv$.

Из уравнения $dS = \frac{dQ}{T}$ видно, что приращение энтропии является частным от деления некоторого количества тепла на абсолютную температуру. Она разделяет со средней теплоемкостью (от 0° до T) то свойство, которое получается как частное от деления некоторого числа калорий на абсолютную температуру. Но обе величины имеют совершенно различное значение: для определения средней молекулярной теплоемкости между 0° (абс.) и T нужно разделить то количество тепла, которое нужно для нагревания 1 моля тела от 0° до T (причем агрегатное состояние тела не меняется), на абсолютную температуру T . Для вычисления же приращения энтропии нужно разделить количество тепла, поглощаемого телом при изотермическом процессе, причем совершается внешняя работа, на температуру, при которой совершается этот процесс.

Из уравнения (IV) § 47 следует, что при изотермическом процессе, т. е. когда $dT=0$

$$dS = \frac{dQ}{T} = R \frac{dv}{v}, \quad (\text{XII})$$

откуда, интегрируя, получаем:

$$S_1 - S_0 = R \ln \frac{v_1}{v}, \quad (\text{XIII})$$

где S_0 — энтропия газа, занимающего объем v_0 , S_1 — таковая при объеме v_1 .

Если объем газа увеличивается в 10 раз, т. е. $v_1 = 10 v$, то $S = R \ln 10 = 1,98 \cdot 2,3 = 4,56$, т. е. энтропия газа увеличилась на 4,56.

Изменение энтропии при испарении

§ 49. При испарении изменение энтропии $\Delta S = \frac{L}{T}$, где L — теплота испарения.

Энтропия 1 моля воды, испаряющегося при давлении 1 атм. и 100°C , увеличивается на $\frac{9650}{373} = 27,8 \frac{\text{м. кал.}}{\text{град.}}$, так как молекулярная скрытая теплота испарения равняется $536 \cdot 18 = 9650 \text{ м. кал.}$, между тем как при испарении при 0° она возрастает до

$$\frac{10926}{273} = 40 \frac{\text{м. кал.}}{\text{град.}}$$

(ибо молекулярная скрытая теплота равняется $18 \cdot 607 = 10926 \text{ м. кал.}$), причем пар преодолевает давление, равное всего только 4,5 мм ртутного столба.

Согласно правилу Трутона (см. выше, гл. II Б, § 8), эта величина для жидкостей, кипящих при средних температурах, приблизительно постоянна и близка к 21, но для жидкостей, температуры кипения которых лежат слишком низко или слишком высоко, значение сильно отличается от 21.

Гильдебранд нашел, что «энтропия испарения имеет одну и ту же величину не при температуре кипения при одной атмосфере, но скорее при температурах, при которых жидкости находятся под давлением пара одинаковой концентрации». Выбрав произвольно температуру, при которой концентрация пара 0,0005 моля на литр, он дает следующую таблицу изменения энтропии при испарении:

ΔS	ΔS
$\text{N}_2 \dots \dots 27,6$	$\text{C}_6\text{H}_6 \dots \dots 27,4$
$\text{O}_2 \dots \dots 27,6$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{J} \dots \dots 27,4$
$\text{Cl}_2 \dots \dots 27,8$	$\text{SnCl}_4 \dots \dots 27,2$
$\text{C}_5\text{H}_{12} \dots \dots 27,0$	$\text{C}_8\text{H}_{18} \dots \dots 26,6$
$\text{C}_6\text{H}_{14} \dots \dots 27,2$	$\text{Hg} \dots \dots 26,2$
$\text{CCl}_4 \dots \dots 27,0$	

Соответствующие значения ΔS для высокополярных тел значительно выше, например для аммиака 32,4, для воды 32,0 и для этилового спирта 33,4.

§ 50. Изменение энтропии с температурой определяется по следующим уравнениям:

$$(dS)_v = \frac{C_v \cdot dT}{T}; \quad (dS)_p = \frac{C_p \cdot dT}{T},$$

откуда:

$$\left(\frac{dS}{dT}\right)_v = \frac{C_v}{T}; \quad \left(\frac{dS}{dT}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Таким образом, если 1 моль тела нагревается при постоянном давлении, изменение энтропии определяется из уравнений:

$$\int dS = \int \frac{C_p dT}{T} = \int C_p d \ln T = \int 2,303 C_p d \lg T.$$

Если C_p известно при различных температурах, то возможно произвести интегрирование аналитическим или графическим методом и таким образом определить изменение энтропии между двумя T и T' температурами.

В случае, когда C_p постоянна для изменения энтропии между T' и T , имеем:

$$S_1 = C_p \ln \frac{T'}{T} = C_p 2,303 \lg \frac{T'}{T}.$$

Для жидкой ртути в небольшом интервале между $T' = 298,1$ и температурой замерзания $T = 234,1$ можно принять, что C_p постоянна и равна 6,7. Отсюда следует:

$$S' - S = 6,7 \ln \frac{298,1}{234,1} = 2,303 \cdot 6,7 \lg \frac{298,1}{234,1} = 1,62.$$

§ 51. Как пример, когда C_p является линейной функцией температуры, рассмотрим изменение энтропии газообразного кислорода между его температурой кипения $T = 90,3$ и $T' = 298,1$.

Имеем:

$$C_p = 6,50 + 0,001 T,$$

откуда;

$$\int dS = \int_T^{T'} (6,5 + 0,0010 T) d \ln T,$$

или:

$$\begin{aligned} S' - S &= 6,5 \ln \frac{298,1}{90,3} + 0,001 (298,1 - 90,3) = \\ &= 6,5 \cdot 2,303 \lg \frac{298,1}{90,3} + 0,001 (298,1 - 90,3) = 7,98. \end{aligned}$$

Изменение энтропии при химических реакциях

§ 52. Если происходит какая-либо реакция, например образование хлористой ртути из хлора и ртути, то изменение энтропии, происходящее при этом, не может быть вычислено на основании теплового эффекта реакции, так как процесс является в высокой степени необратимым.

Если же мы имеем гальванический элемент, в котором не происходит никакой другой реакции кроме указанной, и если мы электродвижущую силу этого элемента будем совершенно точно компенсировать внешней электродвижущей силой, так что соответствующие небольшие изменения последней в элементе вызовут ток в одном или другом направлении, то реакция будет происходить обратимым путем. Частное от деления количества тепла, выделенного при этом в гальваническом элементе, на абсолютную температуру покажет прирост энтропии, происходящей при данной реакции. Этот обратимый тепловой эффект отличается по своей величине и часто также по знаку от обыкновенного эффекта.

§ 52а. Определим изменение энтропии при необратимых процессах. Мы видели, что при обратимом изотермическом процессе приращение энтропии вычисляется по уравнению:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Если же происходит обратимый, но не изотермический процесс, при котором поглощается тепло и совершается внешняя работа, то можно представить такой процесс разделенным на бесконечно большое число бесконечно малых ступеней, каждая из которых совершается при постоянной температуре, бесконечно мало отличается от предыдущей и последующей. Для каждой ступени изменение энтропии:

$$dS = \frac{dQ}{T},$$

а для всего процесса:

$$S = \int \frac{dQ}{T}. \quad (\text{XIV})$$

На основании уравнения (XIV) можно дать следующее определение энтропии:

Энтропия материальной системы в данном состоянии представляет собой сумму бесконечно малых количеств тепла, разделенных на их абсолютную температуру, которые система должна выделить наружу (через лучеиспускание или через теплопроводность) для того, чтобы посредством какого-либо процесса перейти в состояние, принятое за нулевое.

§ 53. При круговом обратимом процессе, например при цикле Карно:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0.$$

В действительности же в природе, как уже выше было указано, мы встречаемся, однако, всегда с процессами необратимыми, что видно хотя бы из того, что неизбежное во всяком на практике выполняемом процессе трение представляет явление необратимое, ибо развиваемое вследствие трения тепло нельзя все целиком обратно превратить в механическую работу. Для необратимых же процессов, как показал Клаузиус, сумма всех изменений энтропии участвующих тел всегда положительна, т. е. при необратимых процессах энтропия может только увеличиваться. Так как жизнь вселенной есть сцепление ряда необратимых процессов, то Клаузиус высказал положение: энтропия вселенной непрерывно стремится к максимуму.

Применение Горстманом принципа увеличения энтропии в термохимии

§ 54. Горстман в 1873 г. первый применил принцип увеличения энтропии к объяснению химических процессов и, в частности, явлений диссоциации. Указав в своем труде «Theorie der Dissoziation» на идею Ю. Томсена и принцип увеличения энтропии, Горстман обращает внимание на то, что согласно последнему, «равновесие, которое устанавли-

ливаются при явлениях диссоциации, наступит тогда, когда энтропия системы тел достигает наибольшей величины, которую может иметь при всевозможных изменениях, которые можно представить. Наша задача будет решена, как только мы узнаем, при каких условиях и в каком направлении будет изменяться энтропия при тех процессах, которые происходят в последней».

Таким образом, если мы имеем систему тел, совершенно изолированную от влияния внешней среды, то химический процесс, совершающийся в ней, может только увеличить энтропию системы: никакой химический процесс не может совершиться, если при этом будет происходить уменьшение энтропии, и в нашей системе получится равновесие, когда при всех химических явлениях, которые могут в ней совершаться, энтропия системы будет только увеличиваться, иными словами, энтропия системы достигнет максимума. Система тел, изолированная в пространстве, находится в равновесии, если ни один из возможных в ней химических процессов не ведет к увеличению энтропии.

При диссоциации какого-либо тела, например CaCO_3 на окись кальция CaO и CO_2 , энтропия увеличивается на величину $\frac{\Delta Q}{T}$, где ΔQ — количество поглощаемого тепла, а T — температура диссоциации, при обратном процессе соединения ($\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$) энтропия уменьшается на ту же величину. Если производить процесс в замкнутом пространстве, то вначале число распадающихся молекул CaCO_3 будет превышать таковое вновь образующихся, и энтропия будет возрастать. По мере того как число молекул CaCO_3 , вновь образующихся, будет увеличиваться, энтропия будет уменьшаться. Когда число молекул CaCO_3 , как распадающихся, так и образующихся, будет одинаково, иными словами, наступит равновесие, приращение энтропии делается равным нулю ($dS = 0$).

Таким образом, мы приходим к математическому выражению равновесия при диссоциации. Оно может быть представлено в виде $\Delta S = 0$ (т. е. приращение энтропии равно нулю). Это уравнение содержит всю теорию диссоциации.

На этом основании Горстман сделал большое число выводов, касающихся явления диссоциации.

Принцип уменьшения свободной энергии

§ 55. Вместо принципа увеличения энтропии в настоящее время все более и более широкое применение находит другой принцип, совершенно то же выражающий, но поддающийся более легкому физическому представлению. Мы говорим о принципе уменьшения свободной энергии, введенном в науку в 1882 г. Гельмгольцем, который, разбирая вопрос о превращении энергии в химических реакциях, пришел к заключению, что, кроме той части химической энергии, которая превращается в какую-либо новую форму, способную нацело переходить в механическую работу, необходимо оглядывать еще другую часть, переходящую только в тепловую энергию. Первую часть химической энергии Гельмгольтц предложил назвать свободной энергией, вторую — связанной.

Если химический процесс происходит в калориметре, то выделенное тепло представляет общее уменьшение химической энергии при этом необратимом процессе. Если же тот же химический процесс протекает в гальваническом элементе, то химическая энергия переходит в одном случае полностью, в другом только частью в электрическую энергию. Если реакция, происходящая в элементе, вполне обратимая, то химическая энергия целиком перейдет в электрическую, и свободная энергия в этом случае равна полному изменению химической энергии; если же реакция не вполне обратимая, то часть энергии, переходящая в электрическую, представляет собой свободную энергию (A), другая же часть, выделяющаяся в виде тепла, — связанную (q).

Таким образом, можно написать:

$$-U = +Q = A + q,$$

где U — обозначает уменьшение энергии, Q — выделившееся при реакции тепло.

Гельмгольц указал, что свободную энергию можно рассматривать как работоспособность химических сил, связанную же — как скрытую теплоту.

§ 56. В 1888 г. Вант-Гофф показал, что, пользуясь представлением о свободной энергии, можно измерить силу химического сродства в механических единицах. Как известно, в физике для того, чтобы измерить какую-либо силу, заставляют ее преодолевать какое-либо препятствие. Если это препятствие мало, то сила его преодолевает и при этом производит работу, и тем большую, чем значительнее препятствие, иными словами, чем меньше разность между силами действующей и препятствующей.

Работа достигает наибольшей величины, если сила действующая и сила препятствующая будут равными, или, лучше сказать, разность между ними будет бесконечно мала. Тогда система в конце процесса не будет обладать никакой конечной скоростью, т. е. от действия препятствия придет в покой. Например, работа, совершаемая водой при испарении последней, будет тем больше, чем больше давление, производимое поршнем. Наибольшая (максимальная) работа будет тогда, когда давление поршня равно (почти) упругости паров воды, находясь под ним.

Работа, которая производится при каком-либо химическом процессе для преодоления внешнего препятствия, пропорциональна количеству (массе) тел, участвующих в реакции, подобно тому, как работа, производимая при испарении воды, пропорциональна количеству паров.

Работа, произведенная при химическом превращении единицы массы (например 1 грамм-молекулы) тела, зависит только от величины препятствия, которое при этом приходится преодолевать, и достигает наибольшей (максимальной) величины, когда это препятствие равно действующей силе. Поэтому Вант-Гофф предложил за меру химического сродства, проявляемого в данной реакции, принять максимальную работу, иными словами, свободную энергию, выделяющуюся при данном процессе.

Если реакция протекает в калориметре, то, как было уже указано, при этом происходит необратимый процесс. Но во многих случаях

возможно так провести химический процесс, что на всем пути он будет обратим. Такой обратимый процесс наблюдается, например, при диссоциации углекислого кальция, если последняя происходит так, что наружное давление во все время процесса на бесконечно малую величину меньше упругости диссоциации. Повышая давление на очень небольшую величину, мы можем заставить соединиться вновь продукты диссоциации.

При подобногo рода ходе процесса система совершает работу для преодоления внешнего препятствия. Эта работа (A) вообще неэквивалентна изменению всей энергии (U), так как выделяющееся при реакции тепло не может быть нацело превращено в работу, ибо, даже если процесс будет идти обратимым путем, наряду с совершенной работой выделится некоторое количество (положительное или отрицательное) тепла (q), которое, как мы видели, Гельмгольтц назвал связанной энергией.

Основываясь на втором законе термодинамики, можно показать, что максимальная работа A , которая может быть совершена (например, когда 1 грамм-молекула углекислого кальция распадается на 1 грамм-молекулу CaO и 1 грамм-молекулу CO_2), будет одна и та же, каким бы путем ни было произведено это разложение, лишь бы процесс был обратимый и изотермический.

Таким образом, A для каждого химического процесса (подобно тому как изменение внутренней энергии U или тепловой эффект Q) зависит только от конечного и начального состояния системы.

Если бы при переходе системы из какого-либо состояния I в состояние II можно было бы при одном обратимом процессе совершить большую работу, чем при каком-либо другом, тоже обратимом, то можно было бы сперва перевести систему из I в II одним путем, а затем из II в I — другим. Как результат такого процесса получилась бы работа в то время, как из окружающей среды перешло бы в систему количество тепла, равное $q_1 - q_2 = (Q_2 - A) - (Q_1 - A_1)$. Эта машина могла бы таким образом без изменения реагирующих тел превращать тепло окружающей среды в работу, и получилась бы *perpetuum mobile* второго рода, что невозможно. Таким образом, предположение, что A не равно A_1 , стоит в противоречии с опытными данными.

В действительности же возможность добыть при химическом процессе максимальную работу, зависящую только от конечного или начального состояния системы, зависит от того, с каким приближением возможно произвести химическую реакцию обратимым путем. Вполне это никогда не может быть достигнуто, так как невозможно при этом избежать таких необратимых процессов, как потеря тепла через лучеиспускание, проводимость, трение и т. п. Следовательно, A представляет максимальную работу, к которой только можно более или менее приблизиться, но никогда не превзойти. Таким образом, A согласно Вант-Гоффу, может служить мерой химического сродства.

§ 57. Основываясь на втором законе термодинамики, нетрудно вывести следующее соотношение между U и A :

$$U - A = -T \frac{dA}{dT}, \quad (\text{XV})$$

т. е. разность между изменением всей энергии (U) и свободной (A) равна произведению абсолютной температуры (T) на изменение свободной энергии с температурой $\frac{dA}{dT}$, взятое с отрицательным знаком.

Из уравнения следует:

$$A = U + T \frac{dA}{dT}.$$

Подобного рода уравнение было выведено ранее Гельмгольцем для зависимости электровозбудительной силы (E) гальванического элемента от теплового эффекта реакций, протекающих в элементах:

$$F \cdot E = \frac{U}{23\,070} + T \frac{FdE}{dT}.$$

§ 58. Разбирая вышеприведенную формулу, мы видим, что свободная энергия (A) и тепло, выделяющиеся при реакции, вообще не равны друг другу: A и U будут равны, если $T \frac{dA}{dT} = 0$. Последнее же условие может быть выполнено в двух случаях: 1) если $T = 0$, т. е. реакция совершается при абсолютном нуле; 2) если $\frac{dA}{dT} = 0$, а это возможно только тогда, когда свободная энергия не меняется с температурой, иными словами, при всех температурах свободная энергия остается одна и та же или же при тех температурах, при которых A имеет максимум или минимум. Во всех остальных случаях A больше или меньше U .

Свободная энергия (A) превышает тепловой эффект реакции (когда $\frac{dA}{dT}$ положительно), т. е. когда она возрастает при повышении температуры. В этих случаях максимальная работа, которая может быть совершена при обратимых реакциях, превышая тепло реакции, будет производиться отчасти на счет окружающей среды. Далее, из формулы мы видим, что гальванические элементы, в которых получающаяся электрическая энергия превышает тепловой эффект химических реакций, работают, охлаждаясь, и для того, чтобы поддержать их температуру постоянной, их нужно нагревать; следовательно, они превращают в электрическую энергию, которая может служить мерилем свободной энергии, не только химическую энергию, освобождающуюся при реакциях, в них совершающихся, но и тепло, заимствованное ими из окружающей среды.

В том случае, когда свободная энергия уменьшается с повышением температуры (т. е. $\frac{dA}{dT}$ отрицательно), тепловой эффект реакции превышает свободную энергию, т. е. только часть его может быть превращена в работу, другая же часть может выделиться только в виде тепла. Сообразно с этим скрытое тепло реакции (или связанная энергия)

$q = T \frac{dA}{dT}$, т. е. тепло, которое при обратимом ходе реакции отдается

внешней среде, в первом случае отрицательное (т. е. внешняя среда отдает часть тепла реагирующим телам), во втором случае оно положительное. При само собой идущих эндотермических реакциях U — отрицательное, A — положительное, следовательно $T \frac{dA}{dT}$ должно быть больше нуля, и свободная энергия возрастает при повышении температуры.

Таким образом, мы видим, что свободная энергия может быть или равной тепловому эффекту, или меньше его, или же больше его. Направление же реакций определяется величиной не теплового эффекта, а свободной энергии. Если мы имеем изолированную систему тел, то в ней могут происходить только такие реакции, при которых свободная энергия всей системы уменьшается и направление реакций определяется выделением наибольшего количества не тепла, а свободной энергии.

Принцип наибольшей работы Бертелло только в тех случаях окажется верным, когда тепловой эффект и свободная энергия будут равны, а это, как мы видели выше, может происходить при температурах, близких к абсолютному нулю.

§ 59. Если известны свободная энергия при какой-либо температуре (T), а также тепловой эффект реакции при той же температуре, то по уравнению (XV) можно вычислить изменение свободной энергии:

$$dA = \frac{A - U}{T} dT. \quad (\text{XVI})$$

Таким образом, зная свободную энергию при одной температуре, можно определить ее при температуре, лежащей вблизи. Если U изменяется с температурой или же зависимость его от температуры известна, то можно по уравнению (XVI) вычислить A для всех температур в зависимости от U . Но при этом необходимо во всяком случае определить свободную энергию A хотя бы для одной температуры, так как оба закона термодинамики, на основании которых выведено уравнение, не дают никаких указаний, как из теплового эффекта определить свободную энергию.

Тепловая теорема В. Нернста

§ 60. В 1907 г. В. Нернст высказал некоторые положения, которые позволяют вычислить значение свободной энергии, зная тепловой эффект реакции, и таким образом на основании последнего определить направление реакций (см. ниже).

Эти положения, получившие название тепловой теоремы В. Нернста (или третьего закона термодинамики), заключаются в следующем:

1. При абсолютном нуле температуры $U_0 = A_0$, т. е. свободная энергия равна теплоте реакции.

2. Не только при абсолютном нуле, но и при температурах, близких к нему, $U_T = A_T$, иными словами:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} = 0.$$

При этом нужно принять во внимание, что оба положения применимы только к твердым и жидким телам, ибо при абсолютном нуле газы не могут существовать.

«Было бы очень трудно, — говорит С. Аррениус, — показать обоснованность гипотезы, согласно которой $\frac{dU}{dT} = 0$, так как невозможно делать определение при температуре абсолютного нуля. Но теория квантов, которая сыграла такую большую роль в современном развитии физики, приводит к значениям $\frac{dU}{dT} = \frac{dA}{dT} = 0$, при $T = 0$. Действительно, Эйнштейн доказал в 1907 г., что теплоемкость твердых тел должна быть равна 0 при абсолютном нуле ($T = 0$). Если это правильно, то отсюда следует, что для этих тел (единственно существующих при $T = 0$) $\frac{dU}{dT}$ также равно нулю».

Нернст, который еще в 1906 г. предполагал атомную теплоемкость равной 1,5 для всех элементов, тотчас понял значение вывода Эйнштейна и начал свои важные определения теплоемкостей при низких температурах, показавшие, что теплоемкость твердых тел сильно понижается при приближении к абсолютному нулю. Наряду с теплоемкостью изменение объема тела от нагревания, иными словами, коэффициент расширения тел при температурах, близких к абсолютному нулю, делается ничтожно малым.

§ 61. Основываясь на теореме Нернста, можно вывести известные соотношения, позволяющие из теплового эффекта реакции вычислить ее свободную энергию, а зная последнюю, можно предвидеть направление реакций, т. е. на основании термических данных определить условия химического равновесия.

Таким образом, задача, для решения которой М. Бертелло предложил свой закон наибольшей работы, получила благодаря тепловой теореме Нернста полное разрешение.

§ 62. На основании закона Кирхгофа зависимость полной энергии, выделяющейся при какой-либо реакции, от температуры может быть представлена следующей формулой:

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3, \quad (\text{XVII})$$

где α , β , γ — постоянные, вычисляемые на основании теплоемкостей реагирующих веществ и продуктов реакции.

§ 63. Исходя из уравнения Гельмгольца:

$$A - T \frac{dA}{dT} = U,$$

получаем:

$$\frac{AdT - TdA}{dT} = - \frac{TdA - AdT}{dT} = - T^2 \frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = U,$$

откуда:

$$d\left(\frac{A}{T}\right) = - \frac{UdT}{T^2}.$$

Вводя в это уравнение выражение:

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3$$

и интегрируя, получаем:

$$A = U_0 + \alpha_0 T - \alpha T \ln T - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3,$$

где α_0 обозначает неизвестную постоянную интегрирования.

Дифференцируя U и A по T , получаем:

$$\frac{dU}{dT} = \alpha + 2\beta T + 3\gamma T^2 \quad (\text{XVIII})$$

$$\frac{dA}{dT} = \alpha_0 - \alpha \ln T - \alpha - 2\beta T - \frac{3}{2} \gamma T^2.$$

Из последнего уравнения следует, что $\frac{dA}{dT}$ обращается при абсолютном нуле в бесконечность, тогда как само A непрерывно переходит в той же точке к значению U_0 .

Это странное обстоятельство устраняется, если положить, что $\alpha = \alpha_0 = 0$, и мы получаем:

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 \\ A &= U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3. \end{aligned} \quad (\text{XIX})$$

§ 64. Из уравнения $\alpha = 0$ следует, что вблизи абсолютного нуля молекулярная теплоемкость равна сумме атомных теплоемкостей, входящих в реакцию элементов как для твердых, так и для жидких (аморфных) тел.

Коэффициенты β и γ , которые могут быть вычислены на основании теплоемкостей, как показывают многочисленные примеры, не отличаются значительной величиной. Этим объясняется то, что A и U (в процентном отношении) мало отличаются друг от друга, как это установлено в последнее время для реакций замещения твердых тел многими исследованиями.

Этим объясняется также то, что принцип наибольшей работы во многих случаях находил фактическое подтверждение.

Вычисление еще больше упростится, если мы отбросим последние члены (γ и далее), вследствие их малости, и ограничимся двухчленной формулой:

$$\begin{aligned} U &= U_0 + \beta T^2 \\ A &= U_0 - \beta T^2 \end{aligned}$$

Уравнения (XVII и XVIII) показывают, что, определив опытным путем постоянные α , β , γ и т. п., мы можем вычислить величину U_0 , т. е. тепловой эффект при абсолютном нуле. Далее, так как $A_0 = U_0$, то из уравнения (XIX) мы можем вычислить свободную энергию при всякой температуре.

Таким образом, задача определения свободной энергии на основании термодимических данных получает полное разрешение.

§ 65. Как пример применения теоремы Нернста рассмотрим переход одной аллотропической формы серы в другую. Благодаря работам Бренстеда свободная энергия этого перехода хорошо определена. Как известно, выше 96° моноклинная сера является устойчивой, ниже же 96° ромбическая сера более устойчива. Обе формы обладают неодинаковой растворимостью в различных растворителях, и это позволяет определить свободную энергию перехода одной формы в другую.

§ 66. Пользуясь теорией Нернста, можно определить температуру превращения одной формы серы в другую.

Если мы выразим теплоту превращения серы формулой:

$$U = U_0 + \beta T^2 \quad (\text{XX})$$

то:

$$\frac{dU}{dT} = 2\beta T = c' - c'', \quad (\text{XXI})$$

где c' и c'' — теплоемкости обеих модификаций, т. е. разность теплоемкостей обеих модификаций пропорциональна абсолютной температуре. Основываясь на данных Бренстеда и Таммана, Нернст получил следующее значение для

T	U (набл.)	U (выч.)
273°	2,40	2,43
368°	3,19	3,13

По Ренью, при $T = 273 + 96 = 369^\circ$

$$c' - c'' = 0,1844 - 0,1764 = 0,0080,$$

тогда как, согласно уравнению (XXI):

$$2\beta T = 0,0076.$$

Вместе с тем:

$$A = 1,57 - 1,15 \cdot 10^{-5} \cdot T^2. \quad (\text{XXII})$$

При температуре превращения T_1 , A должно быть равно нулю, откуда:

$$T_1 = \sqrt{\frac{1,57}{1,15 \cdot 10^{-5}}} = 369,5^\circ$$

вместо $273 + 95,5 = 368,5^\circ$.

Значения для A , вычисленные для различных T по уравнению (XXII), сходятся с найденными на основании определения растворимости.

Таким образом можно вычислить A на основании данных для U .

§ 67. Теорема Нернста в сочетании с теорией квантов привела к установке взаимоотношения между большим количеством свойств, как-то: температурой плавления, коэффициентом упругости, теплового расширения и электропроводностью металлов и т. п.

Теорема Нернста может быть применена, строго говоря, к твердым и жидким телам, так как газы не существуют при температуре абсолютного нуля. Между тем реакции, в которых участвуют газообразные

тела, имеют не только теоретический интерес, но и большое промышленное значение, поэтому естественно, что Нернст пожелал рассмотреть и эти случаи, которые очень трудны. Он нашел очень остроумное разрешение этого вопроса. Аррениус указывает, что «теорема Нернста верна по теории квантов для реакций, которые происходят между кристаллическими веществами. Теоретически она не верна ни для растворов, ни для жидкостей, включая и аморфные стеклообразные вещества, как это отметил Джильберт Льюис и Джипсон. Но кажется весьма возможным, что отклонения от этой теоремы, обнаруживаемые аморфными телами, настолько малы, что возможно применять третье начало с достаточным приближением...»

«С практической точки зрения нужно признать, что работы, которые вызваны теоремой Нернста, были первостепенной важности для выяснения свойств тел при низких температурах и для приближенных вычислений химических равновесий при высоких температурах» (С. Аррениус, Проблемы физической химии, Лекции, читанные в Сорбонне в 1922 г., Ленинград, 1925 г.)

РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Растворы

§ 1. Изучение свойств разведенных растворов указало на аналогию, существующую между газовым состоянием тела и состоянием его в разведенном растворе. А так как газовое состояние тел ввиду своей простоты является наиболее изученным, то благодаря этой аналогии и были открыты многие общие свойства тел в разведенных растворах, и в то же время указаны новые методы определения молекулярного веса тел.

§ 2. Одним из общих свойств газов является способность его частиц распространяться во всем предоставленном им объеме. Этим свойством обладают и частицы в растворах.

Если мы на концентрированный раствор какого-нибудь тела, например сахара или медного купороса, нальем осторожно слой воды, то через некоторое время заметим, как частицы сахара (или медного купороса) начнут проникать в верхние слои воды и тем самым производить выравнивание концентрации раствора. Движение, обуславливающее это выравнивание, называется диффузией. Явление диффузии растворов показывает, что молекулы растворенного тела обладают движением, подобным тому, каким обладают частицы газа.

Сила, под влиянием которой происходит диффузия, соответствует давлению, производимому частицами газа, занимающими известный объем.

Подобно тому, как давление газа на стенки сосуда, его заключающего, зависит от ударов молекул газа о стенки сосуда, так же точно движение частиц растворенного тела вызывает давление.

Существование такого рода давления может быть обнаружено на следующем опыте: цилиндр величиной в 100 см³ наполняют до краев концентрированным раствором сахара и плотно закрывают перепонкой. Если затем его погрузить в сосуд, содержащий воду, то перепонка вздувается пузырем (который через несколько часов достигает высоты 2 см). Это явление можно объяснить так: молекулы сахара стремятся диффундировать в наружную воду из цилиндра, но им мешает перепонка, они давят на последнюю, причем вода проникает в пространство цилиндра, образуяющееся вследствие натяжения перепонки. Явление, наблюдаемое на этом опыте, называется осмосом, а сила, с которой частицы растворенного тела давят на перепонку, — осмотическим давлением.

Но для того чтобы можно было найти более точную зависимость между осмотическим давлением и концентрацией, перепонка должна быть полупроницаемой, т. е. через нее должны проникать частицы воды и не проникать частицы растворенного тела.

Такие «полупроницаемые» стенки получаются при пропитывании глиняного пористого сосуда сперва в растворе медного купороса, а затем в растворе железисто-синеродистого кали; тогда в порах сосуда образуется осадок железисто-синеродистой меди, и его стенки делаются полупроницаемыми.

§ 3. Причина «полупроницаемости» такой стенки может быть объяснима различно; так, Траубе рассматривает стенку из железисто-синеродистой меди как сито, через петли которого хорошо могут проходить маленькие молекулы воды, но не могут пройти большие молекулы растворенного тела. Тамман же показал, что подобного рода перепонка для хлористых и азотнокислых солей магния вполне непроницаема, а для соответственных солей бария не вполне. Поэтому, считая взгляд Траубе неправильным, Тамман предполагает, что свежесажженная железисто-синеродистая медь представляет гидратное вещество, которое к некоторым телам относится как растворитель. Молекулы всех тел, которые растворяются в ней, могут поэтому проникать через перепонку, тогда как тела, в ней нерастворимые, удерживаются.

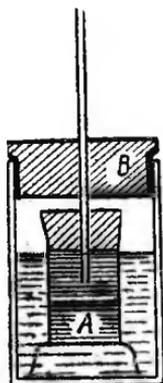


Рис. 29. Демонстрация осмотического давления.

§ 4. Взгляд Таммана находит себе подтверждение в опытах Нернста, показавшего, что действительно стенка будет полупроницаемой, если она состоит из вещества, которое растворяет только жидкость, служащую растворителем. Для этого Нернст предложил следующий очень простой аппарат для демонстрации осмотического давления (рис. 29). Обрезанная пробирка затянута на своем нижнем конце бычачьим пузырем, предварительно вымоченным в теплой воде, причем верхний конец пробирки плотно заткнут пробкой, в середине которой вставлена длинная узкая стеклянная трубка. Сосуд А, наполненный эфирным раствором бензола, ставят в другой более широкий сосуд с эфиром. Для того чтобы помешать испарению эфира из сосуда, этот последний закрывают пробкой (не вполне проницаемой для воздуха). И так как эфир в воде растворим, бензол же нерастворим, то слой из влажного бычачьего пузыря начинает пропускать через себя частицы эфира, являясь не проницаемым для бензола. Чтобы не мешать проникновению эфира, поставим сосуд на треножник. Через час после начала опыта эфирный раствор в узкой трубке поднимается выше 1 см. Необходимо при этом соблюдать еще одно условие. Для того чтобы эфир не извлек воды из пузыря (эфир растворяет воду), следует предварительно насытить водой как эфирный раствор бензола в сосуде А, так и эфир в наружном сосуде.

§ 5. Наиболее подробными количественными измерениями осмотического давления мы обязаны Пфэфферу, который приготавливал «полупроницаемую» перепонку из железисто-синеродистой меди в стенках пористого глиняного сосуда. Приготовление достаточно прочной и сплошной

перепонки в такой форме представляет большую трудность. Чем меньше размеры сосуда, тем легче достигнуть удачных результатов.

Пфеффер употреблял сосуды (ячейки) высотой в 4,6 см, шириной в 1,66 см. К краям такой ячейки с перепонкой (рис. 30) он прикреплял стеклянные приспособления для запора; в боковую трубку этого приспособления он вставлял ртутный манометр с запаянным коленом. Весь прибор заполнял испытуемым раствором и, плотно закрыв его, погружал в большой сосуд с водой. Ртуть в манометре постепенно поднималась вверх. Но прежде чем столб ртути достиг максимума, прошло несколько недель. С этого момента осмотическое давление уравновешивалось давлением воздуха, сжатого в закрытом колене манометра, и Пфеффер мог измерить осмотическое давление в атмосферах и тем самым определить, с какой силой молекулы растворенного тела давят на часть поверхности сосуда, равную поперечнику манометрической трубки.

§ 6. Исследования Пфеффера над осмотическим давлением водных растворов сахара и солей привели к следующему выводу: осмотическое давление раствора пропорционально концентрации и абсолютной температуре.

Если P есть осмотическое давление в атмосферах, c — процентное содержание, T — абсолютная температура, a — постоянная, зависящая от молекулярного веса растворенного тела и выражающая осмотическое давление при 0° и при концентрации 1% , то:

$$P = a \cdot c \cdot (1 + 0,00366 t) = a \cdot c \cdot \frac{T}{273}. \quad (I)$$

Для тростникового сахара, по Пфефферу, $a = 0,649$ атм.

§ 7. Вант-Гофф первый указал на аналогию законов осмотического давления с законами Бойля — Мариотта и Гей-Люссака. Известно, что для газов существует следующее соотношение:

$$P \cdot V = R \cdot T.$$

Эта аналогия, указанная Вант-Гоффом, касается не только качественной стороны, но и количественной.

Если мы сравним осмотическое давление 1% раствора сахара с тем давлением, которое имел бы сахар, если бы он, находясь в газообразном состоянии, занимал тот же объем, который имеет раствор, то мы найдем поразительное совпадение. Легко вычислить это давление.

Так как молекулярный вес сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$) равен 342, то сахар, если бы он находился в газообразном состоянии, произвел бы такое давление, как в $\frac{342}{2}$ раза меньшее количество водорода. Объем, который занимает 1 г сахара в 1% растворе, равен $100,6 \text{ см}^3$.

Один литр водорода при давлении 1 атм. и 0° весит 0,08965 г, а литр 1% раствора сахара содержит 9,942 г сахара, поэтому соответствующее сахару количество водорода равно $\frac{9,942}{171} = 0,05815$ г на литр.

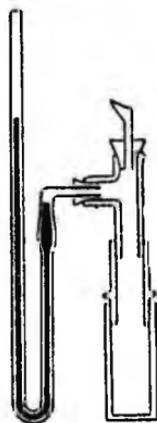


Рис. 30. Осмотическая ячейка Пфеффера.

Это количество водорода будет производить при 0° давление, равное $\frac{0,0581}{0,0896}$, или 0,649 атм., а при t° давление равно 0,649 $(1 + 0,00366t)$ атм.

В следующей таблице сопоставлены числа, полученные Пфеффером для осмотического давления сахарного раствора, и вычисленные.

Температура	Осмотическое давление 0,649 $(1 + 0,00366t)$ (наблюдаемое)	
1,8°	0,664	0,665
13,7°	0,691	0,681
14,2°	0,671	0,682
15,5°	0,684	0,686
22,0°	0,721	0,701
36,0°	0,746	0,735

Как видно, согласие между цифрами второго и третьего столбцов довольно приблизительное, но нужно принять во внимание трудности опыта, делающие невозможным точное измерение осмотического давления.

§ 8. Несмотря на только приблизительное согласие между наблюдаемыми числами и вычислениями по формуле для газового состояния, Вант-Гофф сумел усмотреть закон, устанавливающий зависимость между осмотическим давлением, температурой и концентрацией раствора. Этот закон, известный под именем закона Вант-Гоффа, может быть сформулирован следующим образом:

Осмотическое давление равно газовому, которое наблюдалось бы, если бы мы представили себе, что растворитель удален, а растворенное тело в форме газа занимает при той же самой температуре тот же объем, что и раствор, или, другими словами, молекулы растворенного тела при осмотических процессах производят на полупроницаемую перепонку то же самое давление, которое они производили бы в газообразном состоянии на стенки обыкновенных сосудов при той же самой концентрации и той же самой температуре.

Почему осмотическое давление равно газовому? Вот вопрос, на который мы до сих пор не имеем определенного ответа. Некоторые исследователи, увлекшись вышеуказанной аналогией между газовым состоянием тел и их состоянием в растворах, приняли за причину осмотического давления то же, что служит причиной давления газов, т. е. давление газов происходит от ударов молекул о стенки сосуда, так и осмотическое давление производится ударами о полупроницаемую стенку частиц растворенного тела. С этой точки зрения растворитель представляет только среду, в которой свободно двигаются частицы растворенного тела.

Между тем можно принять, что причиной осмотического давления является то притяжение, которое оказывают частицы растворенного тела в воде. Это притяжение заставляет проникать воду в сосуд с полупроницаемой стенкой, когда в нем будет находиться раствор и он будет погружен в воду. По этому воззрению агентом, вызывающим осмотическое давление, является то средство, которое имеет растворенное тело к растворителю.

По нашему мнению, последнее воззрение наиболее приближается к истине.

§ 9. Для тел в разведенных растворах, таким образом, являются справедливым все законы газового состояния: Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Авогадро. Последний закон может быть выражен так: осмотическое давление будет во всех случаях приблизительно одинаково, когда равные объемы растворов будут содержать одинаковое число молекул, иными словами, эквимолекулярные растворы тел производят одинаковое осмотическое давление. Такие растворы называются также *изотоничными*.

Над подобного рода растворами производил наблюдения де-Фриз, который исследовал проникновение воды из растворов в растительные клетки.

Плазмолитический метод, предложенный Гуго де-Фризом (1884), дает возможность найти для различных веществ концентрации таких растворов.

Метод состоит в том, что осмотическое давление растворов различных веществ сравнивают с осмотическим давлением клеточного сока растений. *Tradescantia discolor* обладает клетками, особенно удобными для этой цели. Употребляют кожуцу между нервами нижней поверхности листа. Из нее делают тангенциальные срезы размером в несколько сотен клеток.

Растительная клетка бывает окружена крепкой оболочкой. С внутренней стороны к этой целлюлезной или состоящей из клетчатки оболочке прилегает протопласт, внутри же находится вакуоль.

Если внести эти клетки, пока они еще не потеряли жизнеспособности, в концентрированный раствор, то протопласт сжимается. Так как клеточные стенки не меняют своей формы, то протопласт отходит от стенок, собираясь в круглый комочек, большей частью соединенный нитями с несколькими местами клеточной стенки. Протопласт как бы высушивается, так как вода, способная проникать через клеточные стенки, уходит из клетки в окружающий раствор, имеющий большое осмотическое давление, большую водопритягивающую силу.

Если раствор, в который погружается клетка, имеет не очень большую концентрацию, то и сжатие протопласта проявляется с меньшей силой, и он лишь в уголках отходит от клеточных стенок.

Если, наконец, осмотическое давление раствора равно или меньше осмотического давления клеточного сока, то протопласт вовсе не отходит от стенок клетки (рис. 31—A, B и C).

Чтобы найти концентрацию, при которой раствор оказывается изотоничен с клеточным соком, подбирают такие две возможно близкие концентрации, при одной из которых плазмолиз едва заметен, а при другой уже не наблюдается. За поведением протопласта наблюдают в микроскоп. Среднюю между этими двумя концентрациями считают изотоничной клеточному соку.

Очевидно, что растворы других веществ, изотоничные клеточному соку одного и того же данного растения, будут изотоничны. Так, опыт

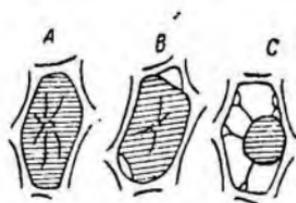


Рис. 31. Явление плазмолиза.

дает, что, например, 1⁰/₀ раствор селитры и 0,57⁰/₀ раствор хлористого натрия изотоничны.

§ 10. Гамбургер применил другой метод для определения изотоничности растворов.

За единицу сравнения он берет осмотическое давление красных кровяных телец бычьей крови. Клеточная оболочка телец очень нежна и не выдерживает давления изнутри. Поэтому если эти тельца будут погружены в раствор с меньшим осмотическим давлением, чем их собственный, то вода, проникшая внутрь оболочки, растянет ее и частично разрушит. В результате гемоглобин (красящее вещество крови) выступает наружу и окрашивает раствор. Это явление носит название гемолиза. Окрашивание раствора заметно очень ясно, и о точности метода можно судить по тому факту, что растворы селитры в 0,96 и 0,97⁰/₀ дают резко отличающиеся результаты.

Исследования Гамбургера показали, что для кровяных телец различных животных гемолиз наступает в растворах различных концентраций. Так, красные кровяные тельца лягушки окрашивают раствор хлористого натрия при концентрации 0,21⁰/₀, для крови человека это явление наступает при концентрации 0,47⁰/₀, для курицы — 0,44⁰/₀ и т. д.

По Гамбургеру, серум крови многих животных изотоничен 0,9⁰/₀ раствору хлористого натрия, и именно такой раствор применяется для вливания в кровеносные сосуды при большой потере крови во время операций, при ранениях и тому подобных случаях.

Растворы, обладающие большим осмотическим давлением, чем 0,9⁰/₀ раствор хлористого натрия, Гамбургер предложил назвать гипертоническими, противоположные — гипотоническими.

Приводимая таблица дает представление о возможностях сравнения растворов в процентах:

Таблица 19

Вещество	Минимальная концентрация, при которой нет гемолиза	Максимальная концентрация, при которой замечается гемолиз	Средняя концентрация
KNO ₃	1,04	0,96	1,00
NaCl	0,60	0,56	0,58
Сахар	6,20	5,63	5,13
KJ	1,71	1,57	1,64
NaJ	1,54	1,47	1,55
KBr	1,22	1,13	1,17
NaBr	1,06	0,98	1,02

Молекулярный вес KNO₃ равен 101, NaCl — 58,5, KJ — 166 и т. д.

Мы видим, что изотоничным оказываются растворы, имеющие одинаковую молекулярную концентрацию $\frac{1}{10}$ моля на литр.

Подобного же рода наблюдения были произведены над бактериями, нервными клеточками и т. п. При этом было найдено, что растворы

различных тел, оказывающие одинаковое осмотическое давление, содержат одинаковое число молекул.

Работая тем же методом, но исходя из растворов с известным осмотическим давлением, можно определить осмотическое давление в клетках различных растений.

Нижеследующая таблица дает часть из добытых результатов.

Таблица 20

Осмотическое давление в клетках растений

Растение	Орган	Осмотическое давление (в атмосферах)
Папоротник орляк (<i>Pteris aquilina</i>)	Листья	7,5
Хвощ (<i>Equisetum Telmoteia</i>)	Зеленые боковые побеги	11,4
Сосна (<i>Pinus laricio</i>)	Листья	11,0 — 12,6
Карликовая пальма (<i>Chamaerops humilis</i>)	"	3,8
Тополь (<i>Populus balsamifera</i>)	"	19,7
Крыжовник (<i>Ribes grossularum</i>)	Плоды	12,8 — 13,5
Красная смородина (<i>Ribes rubrum</i>)	"	17,0
Эвкалипт (<i>Euc. globulus</i>)	Листья, почки	8,0 — 8,5
Эвкалипт	Корни	5,3
Сирень (<i>Syr. vulgaris</i>)	Листья	11,6 — 26
Сирень	Корни	4,3 — 5,9
Злаки	Узлы	До 50
Морковь	Корень	До 60

§ 11. Морз и Фрезер, произведя ряд точных измерений осмотического давления при 22° раствора сахара и глюкозы, нашли, что закон Вант-Гоффа оказывается справедливым и для крепких растворов, если только вместо объема раствора принять в расчет объем чистого растворителя, т. е. в уравнении $P \cdot V = RT$ при V вместо объема раствора брать объем чистого растворителя. Эти исследователи так формулировали результаты своих измерений:

Если растворить 1 моль сахара (342,22 г) в 1 000 г воды, т. е. в таком количестве растворителя, которое занимает 1 л при температуре наибольшей плотности, то осмотическое давление при 20° будет в точности равно тому давлению, которое показывает 1 моль водорода, заключающийся при той же температуре в 1 л.

Следующая таблица, включает некоторые из данных исследований Морза и Фрезера:

Число молей сахара в 1 000 г воды	0,1	0,2	0,4	0,6	1,00
Температура	24,06	20,90	21,63	24,38	23,6
Осмотическое давление (в атм.) наблюдаемое	2,51	4,72	9,64	14,74	24,4
Осмотическое давление (в атм.) вычисляемое	2,42	4,79	9,61	14,55	24,2
Молекулярный вес (M)	327,85	344,96	338,73	335,32	336
Средний вес из наблюдений для $M =$	337,5				
Теоретич. мол. вес	339,60				

§ 12. Если закон Авогадро справедлив для разведенных растворов, то можно пользоваться осмотическим давлением для сравнения и определения молекулярных весов растворенных тел.

Так как один моль газа при 0° и давлении одной атмосферы занимает 22,4 л, то давление будет равно 22,4 атм., если газ заключить в 1 л. Поэтому если в 1 л раствора будет заключаться 1 моль растворенного тела (другими словами, раствор будет нормальный), то такой раствор, по закону Вант-Гоффа, обладает осмотическим давлением в 22,4 атм.

Децинормальный раствор обладает осмотическим давлением в 2,24 атм.

Обратно, зная осмотическое давление и процентное содержание раствора, можно определить молекулярный вес растворенного тела.

Если M — молекулярный вес, а W — число граммов растворенного тела в 1 л воды, p — осмотическое давление раствора и t — температура, то:

$$M:W = 22,4 \frac{(273 + t)}{273} : p$$
$$M = \frac{22,4 \cdot T \cdot W}{p}$$

§ 13. Измерения осмотического давления представляют много экспериментальных трудностей; поэтому с целью определения молекулярных весов редко производят эти измерения.

Но, основываясь на первом и втором законах термодинамики, можно указать на тесные количественные соотношения между осмотическим давлением, с одной стороны, и упругостью пара, температурой замерзания и кипения растворов — с другой. Эти соотношения позволяют, зная одну из этих величин (т. е. упругость пара или температуру замерзания и кипения), определить осмотическое давление раствора, а следовательно, и молекулярный вес растворенного тела.

Упругость пара растворов

§ 14. Упругость пара какой-либо жидкости легко можно измерить в миллиметрах ртутного столба. Для этого наполняют ртутью стеклянную трубку длиной около 80 см и шириной в 1 см и перевертывают в ртутную ванну, а затем подводят снизу под трубку ампулку вместительностью около 1 см³, совершенно заполненную испытуемой жидкостью и закрытую стеклянным штпселем, который легко бы открывался. Когда ампулка поднимается в барометрическую пустоту, то штпсель сам собой сбрасывается.

Часть жидкости испаряется и давлением пара заставляет ртуть понижаться на несколько миллиметров; это понижение показывает максимальную упругость пара жидкости при температуре опыта.

Максимальная упругость пара жидкости зависит как от температуры, так и от природы жидкости; например, упругость пара воды при 16° равна лишь 13,5 мм, а эфира — 374 мм.

§ 15. Еще ранее исследования Бабо (1848) и Вюльнера (1856) показали: 1) упругость паров водных растворов меньше таковой для

чистой воды, 2) уменьшение упругости пара водных растворов пропорционально количеству растворенного вещества. Последний закон оправдывается только для разведенных растворов. Более подробно исследовал вопрос об упругости пара растворов (не только водных, но и эфирных и спиртовых) Рауль, который пришел при этом к следующим выводам:

1. Относительное понижение упругости пара:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{p - p_1}{p},$$

где p и p_1 — упругость паров чистого растворителя и раствора (в пределах от 0 до 20°), не зависит от температуры.

2. В разведенных растворах понижение упругости пара возрастает пропорционально количеству растворенного вещества.

3. Если на основании этого закона пропорциональности отнести понижение к 1 грамм-молекуле вещества, растворенной в 1000 г растворителя, то мы получим молекулярное понижение упругости пара:

$$\frac{p - p_1}{p} \cdot \frac{M}{g} = \frac{M}{g} \cdot \frac{\Delta p}{p},$$

где g — количество вещества, растворенного в 1000 г растворителя, M — его молекулярный вес.

Молекулярное понижение упругости пара для растворов различных тел с одним и тем же растворителем постоянно; это показывает, что оно, как и осмотическое давление, зависит только от числа молекул растворенного вещества.

4. Относительное понижение упругости пара любого растворителя равно отношению числа молекул растворенного вещества ко всему числу молекул, находящихся в растворе, т. е.:

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{n + N}, \quad (II)$$

где n — число молей (грамм-молекул) растворенного вещества, N — число молей растворителя.

Принимая во внимание, что для разведенных растворов n очень мало сравнительно с N для растворов, содержащих менее 0,1 моля растворенного тела в 1 л воды, можно без большой ошибки взять в знаменателе формулы (II) N вместо $N + n$, и тогда получаем:

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{N}. \quad (III)$$

Таковы выводы Рауля, основанные на точных опытных измерениях.

На основании 3-го и 4-го законов, выведенных Раулем, наблюдения над упругостью пара и растворов могут служить для определения молекулярного веса растворенного тела. Если p — упругость пара чистого растворителя, p_1 — раствора, содержащего w граммов растворенного тела в W граммах растворителя, m — искомый молекулярный вес растворенного

тела, а M — молекулярный вес растворителя, то:

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{N + n} = \frac{\frac{w}{m}}{\frac{W}{M} + \frac{w}{m}} = \frac{M \cdot w}{W \cdot m + M \cdot w},$$

откуда:

$$m = M \cdot \frac{w}{W} \cdot \frac{p_1}{p - p_1}. \quad (IV)$$

§ 16. Вант-Гофф при самом установлении своего закона показал, что осмотическое давление раствора находится в тесной количественной связи с его упругостью пара; отсюда, зная последнюю, можно вычислить первое, и наоборот.

Мы приведем здесь элементарный вывод этого соотношения.

Представим сосуд в виде опрокинутой воронки с «полупроницаемым» дном, содержащий раствор (рис. 32) и погруженный в другой сосуд, наполненный чистым растворителем. Оба сосуда находятся под колоколом, из которого выкачан весь воздух. Температура во всей системе одинаковая. Обозначим ее через T (считая по абсолютной шкале). Через полупроницаемое дно растворитель будет проникать во внутренний сосуд до тех пор, пока давление, производимое столбом жидкости, не сделается равным осмотическому (величина которого зависит от концентрации раствора). Когда равновесие установится, между упругостью пара чистого растворителя p и упругостью пара раствора p_1 должно существовать следующее соотношение: p_1 должно быть меньше p на величину, соответствующую весу столба паров высотой в h . Ясно, что упругость паров на уровне h должна быть равна давлению пара на уровне G (т. е. p) уменьшенному на вес столба паров высотой в hG .

Рис. 32. Схема для вычисления соотношения между осмотическим давлением и понижением упругости пара.

Обозначая через p и p_1 упругость паров и растворителя и раствора в весовых единицах, т. е. в граммах на квадратный сантиметр, через h — высоту hG , а через d — плотность паров растворителя, имеем:

$$p_1 = p - hd. \quad (V)$$

Легко вычислить, чему равно d , предположив, что пары вполне подчиняются законам газового состояния. Обозначая через M_0 молекулярный вес растворителя, мы можем вычислить d на основании формулы:

$$p \cdot V = RT,$$

где V — объем (в литрах), занимаемый грамм-молекулой паров при давлении p .

Отсюда:

$$d = \frac{M_0}{1000 V} = \frac{M_0 \cdot p}{1000 \cdot RT}, \quad (VI)$$

где d представляет вес 1 см^3 паров под давлением p . Вместо p можно также взять p_1 , ибо для разведенных растворов (в данном случае только с такими растворами мы имеем дело) разность между p и p_1 очень незначительна; на основании этого мы также допускаем, что плотность паров на всем протяжении высоты h одинакова, что не вполне верно.

Внося величину d в уравнение (V), получаем:

$$p_1 = p - \frac{M_0 \cdot p}{1000 \cdot R \cdot T} \cdot h. \quad (\text{VII})$$

С другой стороны, осмотическое давление P равно весу столба раствора высотой в h сечением в 1 см^2 , т. е.:

$$P = h \cdot S, \quad (\text{VIII})$$

где S — плотность раствора, которую для разведенных растворов мы можем принять равной плотности чистого растворителя.

Вместо величины h мы можем в уравнение внести величину $\frac{P}{S}$, тогда получим:

$$p_1 = p - \frac{M_0 \cdot p \cdot P}{1000 \cdot S \cdot R \cdot T}, \quad (\text{IX})$$

откуда:

$$P = \frac{p - p_1}{p} \cdot \frac{1000 \cdot S \cdot R \cdot T}{M_0}. \quad (\text{X})$$

Формула (X) устанавливает зависимость между осмотическим давлением (P) раствора и его упругостью пара (p_1) и позволяет таким образом вычислить осмотическое давление, зная упругость пара раствора.

Если объем газа выражен в литрах, а давление в атмосферах, то:

$$R = \frac{22,42}{273} = 0,0821.$$

Внося последнюю величину в уравнение, имеем:

$$P = \frac{p - p_1}{p} \cdot \frac{1000 \cdot S \cdot 0,0821 \cdot T}{M_0} \text{ атм.} \quad (\text{XI})$$

Пример. Упругость пара раствора, содержащего 2,47 г бензойнокислого этила на 100 г бензола, при 80° равна 742,60 мм ртутного столба, тогда как упругость чистого бензола при той же температуре равна 751,86 мм, M_0 — для бензола = 78, а $S = 0,8149$ при 80° , отсюда осмотическое давление раствора:

$$P = \frac{9,26}{751,8} \cdot \frac{0,0821 \cdot 0,8149 \cdot 1000 (273 + 80)}{78} = 3,73 \text{ атм.}$$

§ 17. Формулы (X) и (XI) выведены элементарным путем при условии, что $p - p_1$ очень незначительно, а это верно только для сильно разведенных растворов.

Если же пользоваться приемами высшего математического анализа, то можно вывести следующее более точное соотношение между P и p :

$$P = \frac{0,0821 \cdot T \cdot 1000}{M_0} \ln \frac{p}{p_1} \text{ атм.} \quad (\text{XII})$$

Если $\frac{p - p_1}{p}$ очень мало сравнительно с 1, то можно написать:

$$\ln \left(1 + \frac{p - p_1}{p} \right) = \frac{p - p_1}{p}$$

и тогда уравнение (XII) превратится в уравнение (XI), ибо вместо p можно подставить p_1 .

Если мы вычислим на нашем примере для раствора бензойнокислого этила осмотическое давление по формуле (XII), то найдем, что $P = 3,76$ атм.

§ 18. Формула (X) устанавливает связь между осмотическим давлением и упругостью пара; принимая во внимание закон Рауля, по которому:

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{n}{N},$$

имеем:

$$P = \frac{n}{N} \cdot \frac{1000 \cdot S \cdot R \cdot T}{M_0}. \quad (\text{XIII})$$

Так как объем раствора (в литрах) $v = \frac{M_0 N}{1000}$, то из формулы (XIII) следует:

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T, \quad (\text{XIV})$$

т. е. осмотическое давление равно тому давлению, какое произвели бы n грамм-молекул растворенного тела, если бы оно в виде газа занимало объем v .

Таким образом, мы видим, что в том случае, когда упругость пара раствора следует закону Рауля, осмотическое давление будет нормальным¹, всякое же отклонение от закона Рауля будет указывать на отклонение величины осмотического давления от нормальной. Следовательно, о величине осмотического давления мы можем судить, не производя наблюдения над ним, а измеряя упругость пара растворов. Последние же измерения производить более легко, чем измерения осмотического давления. Но дело еще более облегчается тем, что упругость пара растворов находится в тесной количественной связи со многими более доступными измерению величинами, как-то — температурой кипения и заморзания растворов.

Температура кипения и заморзания растворов

§ 19. При кипении раствора переходит в пар только растворитель, но не растворенное тело, если точка кипения последнего лежит приблизительно на 130° выше точки кипения растворителя.

¹ В дальнейшем изложении мы будем называть осмотическое давление нормальным в том случае, когда оно равно тому давлению, которое имело бы растворенное тело, если бы, находясь в газообразном состоянии, оно занимало тот же объем, что и раствор.

При замерзании раствора выделяется в твердом виде всегда только растворитель, если раствор не слишком концентрирован.

Если принять в соображение, что упругость пара раствора всегда меньше упругости пара растворителя, то очевидно, что раствор должен кипеть при более высокой и замерзать при более низкой температуре, чем растворитель, ибо при температуре кипения растворителя упругость пара раствора не может преодолеть давление воздуха. Поэтому, чтобы раствор стал кипеть, он должен быть нагрет до более высокой температуры. Точно так же раствор тогда только начинает замерзать, когда упругость пара раствора равна упругости пара твердого растворителя. А это условие наступает только при температуре, которая лежит ниже температуры замерзания чистого растворителя.

§ 20. Гульдберг следующим образом показал, что при температуре замерзания лед должен иметь такую же упругость пара, как и водный раствор; представим себе в кольцеобразном замкнутом пространстве (рис. 33) раствор в *b*, лед в *a*.

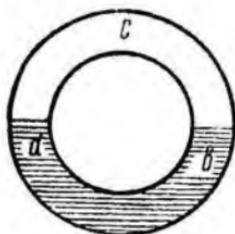


Рис. 33. Схема Гульдберга.

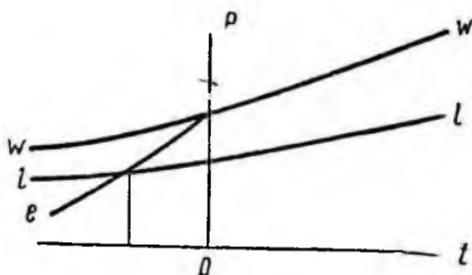


Рис. 34. Кривые упругости пара льда, воды и раствора.

Равновесие в этом пространстве только тогда установится, когда упругость пара льда и раствора будет одинакова, ибо в том случае, когда упругость пара льда больше упругости пара раствора, он будет растворяться, в противном случае раствор будет выделять лед до тех пор, пока упругость пара льда и раствора не сравняются.

§ 21. На рисунке 34 могут быть наглядно представлены существующие отношения упругости пара раствора и его температуры замерзания. По оси абсцисс отложены температуры, а по оси ординат — упругость пара, кривая *WW* представляет упругость пара воды, кривая *e* — упругость пара льда; при 0° эти кривые пересекаются, ибо при этой температуре упругость пара льда равна упругости пара воды. Ниже 0° кривая льда проходит ниже кривой воды (переохлажденной). Кривая *ll* представляет упругость пара раствора, она проходит под кривой *WW*, и ординаты ее, согласно закону Рауля, представляют одну и ту же дробную часть ординат кривой *WW*. Кривая *ll* лежит тем ниже, чем выше концентрация раствора; она пересекает кривую упругости пара льда в точке, абсцисса которой лежит влево от начала координат, т. е. точка будет соответствовать температуре замерзания раствора, ибо при ней упругость пара раствора и пара льда будет одинакова. Из чертежа

ясно видно, что чем ниже будет лежать кривая II, тем далее будет отстоять точка пересечения обеих кривых; отсюда чем концентрированнее раствор, тем ниже лежит точка его замерзания.

§ 22. Около 150 лет назад Благден (1788) показал, что температура замерзания растворов понижается пропорционально их концентрации. В 1861 г. Рюдорфф вторично открыл этот факт, а в 1871 г. де-Коппе, подтвердив его, указал на то, что различные вещества, сходные по своим свойствам, производят одинаковое понижение точки замерзания, когда они растворены в воде в количествах, относящихся, как их молекулярные веса.

В 80-х годах Рауль занялся исследованием температуры кипения и замерзания растворов в различных растворителях и на основании многочисленных опытов пришел к следующим выводам:

1. Как повышение точки кипения, так и понижение точки замерзания раствора пропорциональны концентрации раствора. Например, раствор, содержащий в 100 г воды 34,2 г сахара, кипит при $100,50^\circ$; при содержании 51,3 г сахара точка кипения равна $100,74^\circ$ (числа $34,2:51,3 = 0,50:0,74$). Одна часть поваренной соли, растворенная в 100 частях воды, понижает точку замерзания от 0° до $-0,6^\circ$, 2 части в том же количестве воды — от 0° до $-1,2^\circ$ и т. д.

2. Как повышения точки кипения, так и понижения точки затвердевания раствора, производимые 1 г различных растворимых тел в 1 000 г одного и того же растворителя, будут приблизительно обратно пропорциональны молекулярным весам растворенных тел. Отсюда следует, что молекулярное повышение (соответственно понижение) точки кипения (соответственно замерзания) раствора одинаково для всех растворенных тел в одном и том же растворителе.

Молекулярным повышением (или понижением) называется произведение из повышения (соответственно понижения) точки кипения (или замерзания), произведенного 1 г растворенного тела в 1 000 г растворителя, на молекулярный вес растворенного тела. Так, например, 1 г эфира ($C_2H_5)_2O$, растворенный в 1 000 г воды, понижает точку замерзания на $e = 0,023^\circ$. Отсюда молекулярное понижение равно $eM = 0,023 \cdot 74 = 1,70$. Подобные же величины находятся для глицерина ($eM = 1,71$) для маннита ($eM = 1,80$) и многих других.

§ 23. Закономерности, найденные Раулем, позволяют определить молекулярный вес, исходя из наблюдений над температурой замерзания и кипения их растворов.

Пусть t_0 — температура замерзания растворителя, ϑ_0 — температура его кипения, t — температура замерзания раствора, ϑ — температура его кипения, M — молекулярный вес растворенного тела, g — вес (в граммах) растворенного тела в G граммах растворителя. По закону Рауля имеем:

$$\frac{M(t_0 - t)G}{1\,000g} = H$$

$$\frac{M(\vartheta - \vartheta_0)G}{1\,000g} = E,$$

откуда:

$$M = \frac{1000 H \cdot g}{(t_0 - t) G} \quad (\text{XV})$$

$$M = \frac{1000 E \cdot g}{(\vartheta - \vartheta_0) G}, \quad (\text{XVI})$$

где H — молекулярное понижение точки замерзания раствора, E — молекулярное повышение точки кипения раствора для данного растворителя.

Как H , так и E определяются из наблюдений над растворами таких тел, молекулярный вес которых известен. Для различных растворителей величины H и E меняются.

Приводим здесь значение E для следующих тел:

Для воды	Спирта	Эфира	Уксусной кислоты	Хлороформа
$\vartheta = 100^\circ$	$78,3^\circ$	$34,97^\circ$	$118,1^\circ$	$61,2^\circ$
$E = 0,52^\circ$	$1,15^\circ$	$2,11^\circ$	$2,53^\circ$	$3,66^\circ$

Значение H для следующих тел:

Для воды	Уксусной кислоты	Муравьиной кислоты	Бензола	Нитробензола
$t_0 = 0^\circ$	$16,7^\circ$	$8,5^\circ$	$4,9^\circ$	$69,5^\circ$
$H = 1,86^\circ$	$3,86^\circ$	$2,77^\circ$	$5,00^\circ$	$7,07^\circ$

1. Молекулярное повышение точки кипения обратно пропорционально скрытой теплоте испарения растворителя и прямо пропорционально квадрату абсолютной температуры его кипения:

$$E = M(\vartheta - \vartheta_0) = 0,002 \frac{(273 + \vartheta)^2}{L}, \quad (\text{XVII})$$

где M — молекулярный вес растворенного тела, ϑ_0 — температура кипения раствора, содержащего 1 г растворенного тела на 1000 г растворителя, ϑ — температура кипения чистого растворителя, L — скрытая теплота испарения растворителя.

2. Молекулярное понижение точки замерзания раствора обратно пропорционально скрытой теплоте плавления растворителя и прямо пропорционально квадрату абсолютной температуры его плавления:

$$H = M(t_0 - t) = 0,002 \frac{(273 + t_0)^2}{L}, \quad (\text{XVIII})$$

где t_0 и t — температуры плавления растворителя и раствора, содержащего 1 г растворенного тела на 1000 г растворителя, L — скрытая теплота плавления растворителя.

§ 24. Мы покажем, как выводится формула (XVIII), и тогда ясно будет, что совершенно аналогичным способом можно вывести формулу (XVII). Представим себе следующий круговой процесс: пусть мы имеем раствор, в котором приходится n молекул растворенного тела на g граммов растворителя, и раствор этот находится в цилиндре с полупроницаемым дном a (рис. 35).

Удалим из этого раствора такое количество растворителя, которое содержит 1 грамм-молекулу растворенного тела, т. е. $\frac{g}{n}$; для этого нужно произвести на поршень A такое давление извне, которое в каждый момент превышает на бесконечно малую величину осмотическое давление. Произведенная при этом работа будет измеряться произведением из P (осмотического давления) на V —объем удаленного растворителя.

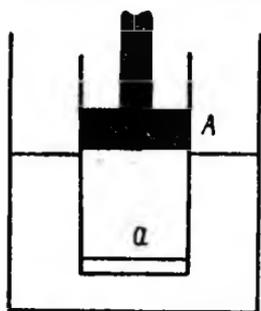


Рис. 35. Схема определения понижения температуры замерзания раствора.

Согласно закону Вант-Гоффа:

$$P \cdot V = 2 \cdot T,$$

где T —абсолютная температура, V —объем, занятый 1 грамм-молекулой растворенного тела, 2 —газовая постоянная R в калориях. Процесс этот производится при температуре замерзания (t_0) растворителя, а поэтому удаленное из раствора

количество его $\frac{g}{n}$ замерзает, причем выделяется

$\frac{L \cdot g}{n}$ калорий, если L —скрытое тепло плавления

растворителя. Охладив затем раствор до температуры замерзания раствора t , внесем туда образовавшийся лед и дадим ему растаять, причем поглотится некоторое количество тепла (несколько меньшее, чем $\frac{L \cdot g}{n}$) при температуре t_0 . Наконец, нагреем весь раствор до первоначальной температуры t^0 , и тогда вся система окажется в прежнем состоянии.

В этом круговом процессе была, с одной стороны, затрачена работа, равная $P \cdot V = 2 \cdot T$, затем перенесено некоторое количество тепла с тела более низкой температуры (лед плавился при более низкой температуре) на тело более высокой температуры (лед замерзал при T и при этом отдал количество тепла, равное $\frac{L \cdot g}{n}$).

Согласно второму закону термодинамики, можно написать:

$$\frac{P \cdot V}{L \cdot \frac{g}{n}} = \frac{2T}{L \cdot \frac{g}{n}} = \frac{t_0 - t_1}{T}, \quad (\text{XIX})$$

откуда:

$$t_0 - t_1 = \frac{2T^2}{L \cdot \frac{g}{n}}. \quad (\text{XX})$$

Если мы обозначим через H молекулярное понижение точки замерзания, т. е. понижение, производимое 1 молем растворенного вещества в 1 000 г растворителя, то получим ($g=1\ 000$, а $n=1$):

$$H = (t_0 - t_1) = \frac{0,002T^2}{L} = 0,002 \frac{(273 + t)^2}{L}. \quad (\text{XXI})$$

Для доказательства верности этого соотношения может быть приведена следующая таблица.

Таблица 21

Растворитель	$T - 273$	L	$H = \frac{0,002T^2}{L}$	Молекулярное понижение (наблюдаемое)
Вода	0°	79	1,86	1,87
Уксусная кислота	16,7	43,2	3,88	3,86
Муравьиная кислота	8,5	55,6	2,84	2,77
Бензол	5,5	30,0	5,10	4,9
Нитробензол	5,3	22,3	6,95	7,07
Стеариновая кислота	65°	47,6	4,8	4,4
Дифенил	70,2	28,5	8,4	8,2
Нафталин	80°	35,5	6,94	3,1
Фенол	39°	25	7,6	7,4

§ 25. Таким образом, мы видим, что наблюдения над температурой кипения и замерзания раствора позволяют судить о величине осмотического давления. Если молекулярное понижение точки замерзания, производимое каким-либо телом, равно H , вычисленному по формуле (XXI), а молекулярное повышение точки кипения равно E , то осмотическое давление раствора нормально; если же эти величины уклоняются от H и E , то и осмотическое давление должно отклониться от нормальной величины.

Аналогичным путем можно вывести формулу (XVII).

§ 26. Основываясь на незыблемых положениях первого и второго законов термодинамики, Вант-Гофф вывел строгую математическую зависимость между осмотическим давлением, с одной стороны, и понижением упругости пара, понижением температуры замерзания и повышением температуры кипения растворов — с другой и, таким образом, создал «теорию растворов Вант-Гоффа», которая в основе своей не содержит ничего гипотетического, так как установленные ею соотношения между указанными величинами не изменяются от тех взглядов, которые будут иметь те или иные исследователи на природу растворов, будут ли последние рассматриваться как физические смеси или же как неопределенные химические соединения.

Для раствора, содержащего 1 грамм-молекулу растворенного тела на 1 000 г воды, имеем: осмотическое давление, равное при 0° — 22,4 атм., а относительное понижение упругости пара $\frac{1}{56,55} = 0,0177$.

Молекулярное понижение температуры замерзания водного раствора — $1,86^\circ$. Молекулярное повышение температуры кипения раствора — $0,5^\circ$. Такие величины будут наблюдаться, если осмотическое давление будет таким, каким ему полагается быть, согласно закону Вант-Гоффа.

Подобно тому как давление газа, находящегося в определенном объеме и при постоянной температуре, зависит от числа а не от рода молекул газа, так и осмотическое давление (и все связанные с ним величины) определяется молекулярной концентрацией (т. е. числом грамм-молекул, находящихся в литре раствора), а не родом растворенных молекул. Так, например, если мы знаем, что 1 л газа находится при 0° и производит давление, равное 2,24 атм., то мы можем сказать, что число всех молекул газа (причем они могут быть неодинаковы, а мы имеем дело со смесью разных газов) составляет 0,1 числа Авогадро (0,1 моля).

Равным образом, если какой-либо водный раствор замерзает при $-0,62^\circ$ (следовательно, его осмотическое давление составляет $\frac{1}{3} \cdot 22,4 = 7,47$ атм.), то в литре находится $\frac{1}{3}$ моля растворенного вещества (причем молекулы могут быть разнообразны, но в сумме будут составлять $\frac{1}{3}$ грамм-молекулы).

Вышеуказанные величины получаются для разведенных водных растворов таких тел, как сахар, глицерин и т. п.; для растворов же кислот, солей и оснований, являющихся электролитами, наблюдаются более или менее значительные отступления от закона Вант-Гоффа: для них осмотическое давление (следовательно, все связанные с ним величины) больше, чем следовало бы по числу растворенных молекул.

При определении молекулярного веса солей в водных растворах по понижению температуры замерзания воды оказывается, что они имеют осмотическое давление в $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ раза больше, чем требуют их формулы. Другими словами, в растворе солей находится больше частиц, чем это следует из формулы соли.

§ 27. Чтобы показать, как определяют величину отступления, мы приведем две таблицы: первая показывает результаты исследования температуры кипения растворов, вторая — замерзания растворов. Обозначения в этих таблицах те же самые, что в § 23.

Таблица 22

1	2	3	4	5	6	7
Вещества на 100 г воды	g	$\theta - \theta_0$	$\frac{\theta - \theta_0}{g}$	M	$E = M \frac{\theta - \theta_0}{g}$	$i = \frac{E}{5,2}$
NaCl	5,85	0,94	0,160	58,5	9,36	1,80
NaCl	8,80	1,40	0,159	—	9,30	1,78

1	2	3	4	5	6	7
Вещества на 100 г воды	g	$t_0 - t$	$\frac{t_0 - t}{g}$	M	$H = M \cdot \frac{t_0 - t}{g}$	$i = \frac{H}{18,6}$
NaCl	5,83	2,5	0,598	58,5	34,98	1,80
NaCl	8,80	5,2	0,591	58,5	34,51	1,80
KCl	6,00	2,7	0,442	74,58	32,96	1,78
KCl	10,00	4,4	0,440	74,58	32,81	1,77

Как видно из столбцов 3, величины $\theta - \theta_0$ и $t_0 - t$ для каждого вещества увеличиваются пропорционально концентрации. Так же точно молекулярные понижения точки замерзания H (столбец 6) для растворов хлористого натрия и хлористого калия согласуются между собой. Если же мы сравним величины E и H с соответствующими величинами, помещенными в § 23, то все первые оказываются больше последних.

Разделив их на нормальные величины 5,2 и 18,6, мы можем узнать, во сколько раз они больше последних. Полученные числа (столбец 7) Вант-Гофф обозначает через i .

§ 28. Оказывается, что величина i для каждого вещества при увеличении разбавления возрастает и в конце концов превращается в целое число 2, 3, 4 . . . ; для веществ аналогичного состава она имеет одинаковое значение, именно для одноосновных кислот $H \cdot A$, оснований $B \cdot (OH)$ и солей $A \cdot B$ она равна 2, для двухосновных кислот $H_2 \cdot A''$ и их солей $B_2 \cdot A''$, а также для оснований двухвалентных металлов (например Ca, Sr, Ba и других и-их солей) $A_2 \cdot B''$ равна 3.

При этом величина i получается одинаковой, определяется ли по методу осмотического давления или по методу упругости пара, точки замерзания или кипения раствора.

Осмотическое давление растворов таких тел, следовательно, больше нормального, и величина i показывает, во сколько раз оно больше.

Осмотическое давление может быть вычислено по формуле:

$$P \cdot V = R \cdot T, \quad (\text{XXII})$$

когда оно имеет нормальную величину. Для вычисления же осмотического давления в случае отступления может служить следующая формула, предложенная Вант-Гоффом:

$$P \cdot V = iR \cdot T.$$

Из этой формулы следует, что растворы всех вышеуказанных тел (кислот, солей и оснований) относятся так, как если бы число молекул было больше, чем то, которое отвечает концентрации.

§ 29. Из приведенной выше формулы для определения молекулярного веса методом наблюдения понижения температуры замерзания растворителя при растворении в нем вещества:

$$M = H \cdot \frac{1000g}{\Delta t G}$$

(здесь H — молекулярное понижение, равное для воды $1,86^\circ$) видно, какое большое значение имеет точность определения Δt , которое входит в формулу множителем.

Не меньшее значение имеет точность определения Δt при пользовании ею для вычисления осмотического давления по формуле:

$$P_{осм} = 12\Delta t, *$$

так как ошибка в ее определении здесь увеличивается в 12 раз. Поэтому для определения пользуются термометрами, шкала которых разделена не меньше чем на сотые доли градуса с тем, чтобы на глаз можно было оценивать и тысячные доли.

Очень удобен термометр Бекмана. Его шкала имеет не больше 5—6°. Особенность же его состоит в том, что, кроме нижнего резервуара для ртути, он имеет еще второй резервуар наверху капиллярной трубки (рис. 36).

Этим резервуаром пользуются так: когда столбик ртути стоит на шкале очень низко, из верхнего резервуара перегоняют некоторое количество ртути в нижний и этим достигают того, что столбик становится на удобном для наблюдения месте. Если же ртути внизу много, избыток ее отбавляют в верхний резервуар. Благодаря этому одним и тем же термометром можно пользоваться при температурах и замерзания и кипения разных жидкостей.

При определении Δt сначала отмечают, где останавливается столбик ртути при замерзании (кипении) чистого растворителя. После этого помещают термометр в раствор и снова отмечают температуру замерзания (кипения) раствора, а затем по разности вычисляют Δt (рис. 36, 37, 38).

Рисунок 37 изображает прибор для определения повышения точки кипения.

* Эта формула применима только для водных растворов и выводится из предыдущей следующим способом.

Имеем:

$$M = H \cdot \frac{1000g}{M \cdot G} = H \frac{\frac{g}{M}}{\frac{G}{1000}},$$

но $\frac{g}{M}$ равно числу грамм-молекул, а $\frac{g}{1000}$ — числу литров, следовательно, дробь $\frac{g}{M} : \frac{G}{1000}$ представляет концентрацию, и мы получаем:

$$\Delta t = H \cdot C = 1,86 C,$$

но при $t = 0^\circ$:

$$P = CRT = 22,4 C.$$

Отсюда:

$$\frac{\Delta t}{P} = \frac{1,86}{22,4}$$

$$P_{осм} = 12 \Delta t.$$

Рис. 36. Дифференциальный термометр Бекмана.

Исследуемый раствор помещается в широкую пробирку *A* с боковой трубкой, а вся пробирка в муфту *B*, содержащую более высококипящую жидкость, чтобы не нагревать раствора непосредственно огнем. Спиральные трубки *D* служат для того, чтобы пары жидкостей не терялись и, охладившись, снова стекали в сосуд. Рисунок 38 изображает прибор для наблюдения понижения точки замерзания.

Раствор и в этом случае помещается в подобную же пробирку *A*, а самая пробирка, защищенная более широкой *B*, — в снег или снег с солью (охладительная смесь), который находится в поместительной банке *C*, обшитой войлоком.

Переохлаждение раствора устраняют, вызывая кристаллизацию энергичным помешиванием мешалкой *E*, пропускаемой в пробирку через закрывающую ее пробку. В более дорогих аппаратах перемешивание механизуют (мотором или электромагнитом).

§ 30. Гаррис и его сотрудники широко применяли метод понижения температуры замерзания при изучении распределения растений в зависимости от окружающих условий и показали, что из таких работ можно добыть ценные экологические данные. В 1920 г. они нашли в штате Юта, среди пустыни, растение *Atriplex mittali*, сок которого имел депрессию (понижение температуры) замерзания, равную $14,4^{\circ}$, соответствующую осмотическому давлению почти в 173 атм. В позднейшей (неопубликованной) работе Гаррис наблюдал еще несколько большую депрессию, чем эта, в соке *Atriplex confertifolia*.

Рис. 37. Аппарат Бекмана для эбулиоскопического определения молекулярных весов.

В дополнение к таблице 20 § 10 приводим данные, полученные Гаррисом, Гортнером и Лауренсом, изучившими отношение между осмотической концентрацией сока листьев и высотой посадки листа на дереве, причем оказалось, что осмотическое давление, измеряемое понижением температуры замерзания, увеличивается с высотой, на которой прикреплены листья к веткам дерева.

Величина депрессии точки замерзания Δt и осмотического давления в атмосферах *P* для жидкостей в тканях листьев при различной высоте расположения листьев на дереве приведены в таблице ниже.

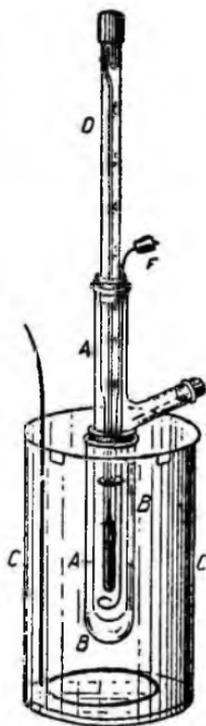
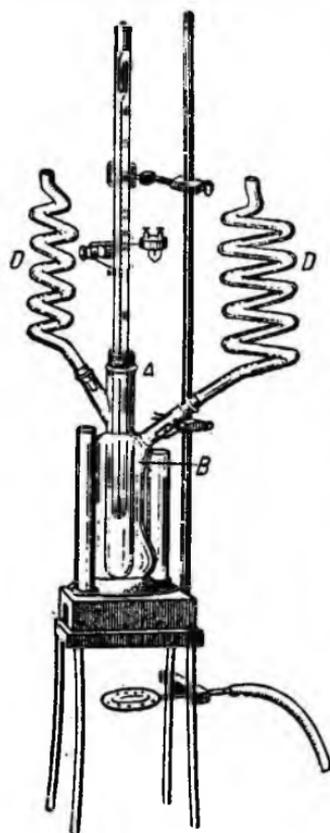


Рис. 38. Аппарат Бекмана для криоскопического определения молекулярных весов.

Виды деревьев	Высота (в футах)	Δt	P (атмосферы)
Acer rubrum (клен)	12	1,334	16,05
	27	1,359	16,35
	47	1,385	16,66
Quercus palustris (дуб)	9	1,681	20,21
	23	1,728	20,77
	33	1,933	23,22
Betula lutea (береза)	11	1,050	12,63
	25	1,173	14,11
	39	1,257	15,12
	52	1,331	16,01
	66	1,239	15,55

Теория Аррениуса

§ 31. Для объяснения отступлений от законов Вант-Гоффа С. Аррениусом была предложена гипотеза, в основе которой лежит предположение, что тела, отступающие от закона Вант-Гоффа, находятся в растворе в диссоциированном, или разложенном, состоянии. Подобно тому как в случае диссоциации газа давление его будет возрастать по мере хода диссоциации (если объем не будет увеличиваться) пропорционально числу частиц, так и осмотическое давление раствора будет увеличиваться, если частицы растворенного тела начнут распадаться и возрастание осмотического давления будет пропорционально числу частиц.

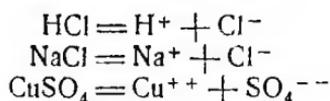
Поэтому отступление от закона Вант-Гоффа мы легко объясним, если примем, что в растворах тех тел, для которых $i > 1$, вместо числа молекул, какое отвечает формуле, находится вдвое, втрое и вообще в несколько раз большее число молекул.

Это предположение является тем более вероятным, что такого рода тела являются электролитами, т. е. растворы их обладают способностью проводить ток.

§ 32. Чистые жидкости (за исключением ртути и расплавленных металлов) — очень плохие проводники электричества. Вода долгое время считалась одной из наилучших проводящих жидкостей, но это происходило оттого, что электропроводность воды быстро увеличивается от прибавления к ней неизмеримо малых количеств посторонних веществ, попадающих в химически чистую воду из воздуха. Немецкий ученый Кольрауш нашел, что сопротивление, оказываемое водой прохождению электричества, громадно, если только вода очищена по возможности от всех примесей. Приготовив со всеми предосторожностями химически чистую воду, он нашел, что сопротивление, какое оказывает прохождению электрического тока столб такой воды, имеющий 1 м в длину и 1 мм² сечения, равно сопротивлению медной проволоки такого же сечения, но имеющей такую длину, что луч света (проходящий, как известно, в 1 секунду около 300 000 км) может пробежать такой путь

в 2 часа 12 минут. Но стоит только такой воде постоять несколько на воздухе, сопротивление ее быстро уменьшится. Другие жидкости, например спирт, глицерин, водные растворы спирта, сахара и подобных тел, очень плохо проводят электричество.

Растворы же кислот и солей проводят электричество хорошо, причем в них происходят особого рода изменения. Когда электричество проходит по медной или железной проволоке, последняя остается после прохождения тока такой же, как была до его прохождения. Не то происходит, когда ток проходит через раствор кислоты, например соляной, или соли (хлористого натрия или медного купороса); при этом происходит как бы распадение частиц кислоты (или солей) на их составные части, которые в виде отдельных атомов или групп атомов направляются к электродам. Часть, направляющаяся к отрицательному электроду (катоде), т. е. водород и металлы, называется катионом; часть же, направляющаяся к положительному (аноду) — кислотная группа (Cl^- , SO_4^{--} , NO_3^- и т. п.), — анионом:



Такие тела, как кислоты, соли, основания, называются электролитами, а самое явление разложения тел под действием электрического тока — электролизом.

Прежде предполагали, что единственным агентом, раздвигающим составные части молекулы электролита, была электродвижущая сила. Клаузиус указал, что по этой теории до тех пор, пока электровозбудительная сила ниже известного предела, не должно существовать ни разложения (электролиза), ни тока; но как только электровозбудительная сила достигает этого предела, должно начаться электрическое разложение, сопровождаемое сильным током. На самом же деле этого, однако, не замечается, хотя электролиз действительно происходит только тогда, когда электровозбудительная сила достигает известной (для каждого электролита определенной) величины, но ток проходит через раствор при всякой электродвижущей силе, и напряжение его возрастает строго пропорционально электровозбудительной силе, какова бы ни была величина последней. Это явление Клаузиус объясняет следующим образом: согласно кинетической теории строения тел в жидких телах, равно как и в газообразных, происходит как бы постоянная пляска молекул, причем некоторые из молекул тела, находящегося в растворе, приобретают настолько большую скорость, что при встрече с другой молекулой одна или обе из молекул разрываются, и отдельные части их отправляются искать себе, как говорит Максвелл, новых партнеров. Клаузиус полагает, что электровозбудительная сила именно и проявляет свое действие в виде направляющей силы на эти временно разделенные молекулы, заставляя одни из составных частей двигаться по одному направлению, а другие — по противоположному. Таким образом молекулы всегда меняют партнеров даже без действия электровозбудительной силы, влияние которой состоит только в придании определенного направления этим движениям, происходящим во всяком случае.

§ 33. Основываясь на этой теории Клаузиуса, С. Аррениус для объяснения вышеуказанных отклонений электролитов в растворах от законов Рауля и Вант-Гоффа принял, что в растворах таких тел, как сильные кислоты, соли и основания, большая часть молекул находится в состоянии «диссоциации» (разложения). Вода, растворяя хлористый водород или хлористый натрий, ослабляет связь между атомами, входящими в состав частиц хлористого водорода или хлористого натрия, настолько, что движение одного атома (иона) делается независимым от движения другого. Таким образом, в растворе хлористого водорода одна часть молекул будет находиться в неразложенном состоянии, другая будет разложена на отдельные атомы (ионы): хлор и водород. Количество диссоциированных, или разложившихся, молекул будет зависеть от количества воды: чем больше последней, тем большая часть молекул находится в разложенном состоянии. В том случае, когда воды очень много сравнительно с хлористым водородом, то почти все молекулы последнего будут находиться в диссоциированном состоянии. Для таких сильных кислот, как соляная, иодистоводородная, азотная и т. п., почти полное распадение наступает, когда мы растворяем 1 грамм-молекулу в 1 000 л. Точно так же замечается и для солей этих кислот, например хлористого натрия, азотнокислого калия и т. п., — для них полная диссоциация наступает при той же концентрации = 1 грамм-молекуле на 1 000 л. Но и в концентрированных растворах довольно значительная часть молекул этих солей находится в диссоциированном состоянии; например, когда мы имеем 1 грамм-молекулу в 2 л, то около 70% всех частиц являются диссоциированными. Но не все кислоты будут диссоциировать так сильно: водные растворы некоторых из них, например органических кислот, уксусной, муравьиной и т. п., будут заключать в себе только очень небольшое количество молекул, распавшихся на ионы, и даже при очень сильном разбавлении раствора, когда 1 грамм-молекула кислоты будет заключаться в 10 000 л воды, и тогда диссоциированных молекул будет меньше половины всего числа молекул.

Ясно, что те растворы, которые будут заключать большое количество молекул, распавшихся на ионы, будут хорошо проводить электричество, так как электричество при прохождении через раствор движется только с ионами; поэтому-то растворы таких кислот, как соляная, азотная и т. п., равно как растворы их солей, являются хорошими проводниками электричества. Растворы же, содержащие сравнительно небольшое количество молекул, распавшихся на ионы, будут проводить меньшее количество электричества; поэтому растворы органических кислот хотя и проводят электричество, но несравненно менее, чем растворы минеральных кислот.

Таким образом, по теории Аррениуса полагается, что частицы электролитов, т. е. кислот, солей и оснований, находятся в водных растворах в состоянии диссоциации; например, если мы имеем водный раствор поваренной соли, то большая часть молекул NaCl распалась на отдельные ионы Na^+ и Cl^- . Под ионами подразумеваются отдельные атомы или группы атомов (на которые распадается электролит), заряженные известным количеством положительного (катион) или отрицательного

электричества (анион). Так, H_2SO_4 распадается на ионы 2H^+ и SO_4^{--} или H^+ и HSO_4^- , уксусная — на H^+ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ и т. д.

Такие кислоты, как соляная, азотная, серная и вообще так называемые сильные кислоты, переходя в раствор, распадаются почти нацело на ионы. То же самое можно сказать о сильных основаниях, например NaOH и KOH и т. п., и о солях. Слабые же кислоты, как-то: уксусная, пропионовая и т. п., распадаются (или диссоциируют) в растворе в очень слабой степени; большая часть их молекул находится в неразложившемся состоянии.

§ 34. Зная коэффициент i , можно вычислить степень электролитической диссоциации, пользуясь следующим рассуждением. Обозначим через c концентрацию электролита в молях на литр; α — степень диссоциации; n — число ионов, на которые распадаются молекулы электролита. В 1 л раствора содержится $(1 - \alpha)c$ недиссоциированных молекул и $n\alpha c$ ионов. Общее число частиц (молекул и ионов) равняется $[1 - \alpha(n - 1)]c$; это выражение, очевидно, равняется ic , откуда $i = 1 + \alpha(n - 1)$. Так, например, из таблицы § 27 для NaCl мы имели $i = 1,8$. Отсюда ($n = 2$) $\alpha = 0,8$, или 80% . Аналогичным образом можно вычислить степень электролитической диссоциации других электролитов.

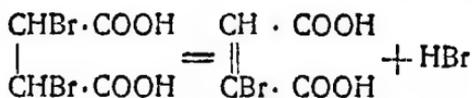
СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Что такое скорость химических реакций

§ 1. Известно, что в механике скорость движения тела может служить для измерения силы, производящей движение. Так и в химии давно было предложено (Венцель, 1740—1793) измерять скорость действия различных кислот на металлы при условии одинаковой формы и одинаковой поверхности металлов и на основании этого судить о силе или средстве кислот. Но только в 1850 г. понятие о скорости реакции было введено в науку Вильгельми, исследовавшим скорость инверсии тростникового сахара. Под скоростью химической реакции понимают отношение между количеством превращенного вещества и потребовавшимся для его превращения временем.

Константа скорости

§ 2. Чтобы выяснить методы измерения скорости реакции, рассмотрим какой-либо конкретный случай, например превращение дибромоянтарной кислоты в бромомалеиновую кислоту при кипячении первой с водой:



Задача заключается в том, чтобы найти скорость превращения дибромоянтарной кислоты по истечении t минут после того, как реакция началась, иными словами, какое количество превращается в единицу времени, например в 1 минуту. Самое простое и естественное предположение заключается в том, что скорость реакции пропорциональна количеству вещества, находящегося в данный момент непревращенным. Обозначим его через y . Тогда зависимость скорости реакции от количества вещества может быть представлена следующим уравнением:

$$-\frac{dy}{dt} = k \cdot y, \quad (1)$$

где k есть коэффициент пропорциональности, а через dy обозначено количество вещества, превращенного во время dt . Знак минус постав-

лен потому, что скорость реакции постоянно убывает, так как y с течением времени уменьшается.

Если допущенное предположение верно, то k должно быть величиной постоянной. Физическое значение k найдем, приняв y равным единице, тогда:

$$-\frac{dy}{dt} = k, \quad (II)$$

т. е. k показывает, какая часть единицы массы тела превращается в единицу времени. Обыкновенно k называют константой скорости.

Опыты над дибромоянтарной кислотой показывают, что k — действительно постоянная величина, равная 0,031; для превращения монохлоруксусной кислоты в гликолевую $k = 0,00037$ и т. д.

Можно следующим образом показать, как при постоянстве величины k скорость реакции будет постепенно уменьшаться со временем. Если

$$k = 0,031,$$

то:

$$-\frac{\Delta y}{\Delta t} = 0,031y \quad (III)$$

Допустим сперва, что $\Delta t = 10$ минутам. Если $y = 5,11$ г, то, согласно уравнению (III), в течение 10 минут дибромоянтарной кислоты должно исчезнуть:

$$\Delta y = 0,031 \cdot 10 \cdot 5,11 = 1,58 \text{ г},$$

а $5,11 - 1,58 = 3,53$ г после первых 10 минут должно остаться. В течение следующих 10 минут количество превращенной дибромоянтарной кислоты равно:

$$\Delta y = 0,031 \cdot 10 \cdot 3,53 = 1,09,$$

количество же оставшейся равно:

$$3,53 - 1,09 = 2,44.$$

Таким же образом можно найти, что через следующие 10 минут (т. е. через 30 минут) $y = 1,68$ и т. д.

Следующая таблица содержит результаты исследования, произведенного Вант-Гоффом над дибромоянтарной кислотой.

Т а б л и ц а 25

Если $t = 0$	10	20	30	40	50	60 мин.
y (вычисл.) $= 5,11 \dots$	3,53	2,44	1,68	1,18	0,80	0,55 г
y (набл.) $= 5,11 \dots$	3,77	2,74	2,02	1,46	1,08	0,80 г

По вычислению, в течение 10 минут 1,58 должно исчезнуть, а в действительности же исчезло только 1,34. Нетрудно видеть, вследствие чего произошла такая разница между вычисленными и наблюдаемыми

данными. При вычислении принималось, что y в течение 10 минут остается неизменным, а после 10 минут происходит резкое изменение. На самом же деле количество вещества все время изменялось постепенно, а не скачками. Поэтому вычисленное количество превышает действительное. Если взять меньшие промежутки времени, то разность между вычисленными и наблюдаемыми величинами будет меньше, как это показывает таблица 26.

Т а б л и ц а 26

Если $t=0$	5	10	15	20	25	30	60 мин.
y (вычисл.) = 5,11 . . .	4,3	3,7	3,1	2,6	2,2	1,9	0,7 г
y (набл.) = 5,11 . . .	—	3,77	—	2,74	—	2,02	0,8 г

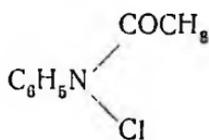
Чем меньше промежутки времени мы будем брать, тем ближе будут совпадать результаты опыта и вычисления. Полное совпадение между обоими рядами чисел произойдет, когда мы будем брать промежутки времени бесконечно малые.

Дифференциальное выражение $-\frac{dy}{dt}$ дает истинную скорость реакции для любого момента времени.

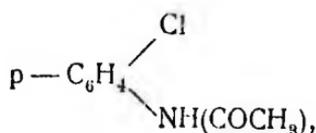
Мономолекулярные реакции

§ 3. Наиболее простыми являются реакции, в которых принимает участие только одна молекула.

Таковы: превращение ацетохлоранилида



в *p*-хлорацетанилид,



рассмотренное выше превращение бромоянтарной кислоты в бромомалеиновую, превращение гиосциамина в атропин и многие другие.

Скорость превращения ацетохлоранилида в *p*-хлорацетанилид определяют следующим образом: берут через известные промежутки времени порцию раствора, прибавляют к нему раствор иодистого калия и измеряют титрованием выделившееся количество свободного иода: *p*-хлорацетанилид не реагирует с иодистым калием, а ацетохлоранилид выделяет иод.

Если при начале опыта раствор содержит в 1 л a молей ацетохлоранилида и если в течение времени t превратилось x молей, то осталось $(a - x)$ молей ацетохлоранилида неизменным, и скорость реакции получилась согласно сказанному выше:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = +\frac{dx}{dt} = k(a-x). \quad (\text{IV})$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$-\ln(a-x) = kt + C. \quad (\text{V})$$

C (константа интегрирования) определяется из условия, что при начале опыта $t = 0$, $x = 0$; отсюда:

$$C = -\ln a.$$

Вставляя эту величину в уравнение (V), получаем:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x}, \quad (\text{VI})$$

или:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2}, \quad (\text{VII})$$

если x_1 обозначает количество вещества, оставшееся неизменным после t_1 минут, а x_2 — таковое после t_2 минут.

Для вычисления константы скорости можно пользоваться обыкновенными логарифмами; нужно помнить только, что вычисляемая при этом константа:

$$k_1 = \frac{1}{2,3025} k.$$

На основании опытных данных можно составить следующую таблицу.

Таблица 27

t (в часах)	Число куб. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, т. е. $a - x$	k
0	49,3	—
1	35,6	0,139
2	25,75	0,140
3	18,5	0,140
4	13,8	0,138

Так как момент начала реакции не всегда может быть определен с точностью, то во многих случаях лучше вычислять по уравнению (VII).

Превращение радиоактивных тел

§ 4. Превращение радиоактивных тел принадлежит тоже к мономолекулярным реакциям. Как показали исследования Резерфорда, Содди и других, радиоактивность тория, урана, радия и других тел умень-

шается с течением времени; так, радиоактивность тория X падает до половины первоначальной величины в 4 дня, в 8 дней она составляет $\frac{1}{4}$ первоначальной, в 12 дней $\frac{1}{8}$ и т. д. Это можно выразить уравнением:

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\lambda t}, \quad (\text{VIII})$$

где I_t — активность по истечении времени t , I_0 — начальная, λ — некоторая постоянная величина, e — основание неперовых логарифмов.

Для тория X:

$\frac{I_t}{I_0} = \frac{1}{2}$, когда $t = 4$ дн. = 345 600 сек., и $\lambda = 2 \times 10^{-6}$, если t выражено в секундах.

Нетрудно показать, что λ тождественна с константой скорости (k) реакции, обуславливающей уменьшение радиоактивности; в самом деле, мы можем написать уравнение:

$$-\frac{dI}{dt} = kI, \quad (\text{IX})$$

так как активность пропорциональна количеству нераспавшегося тела. Интегрируя уравнение (IX) получаем:

$$-\ln I = kt + C. \quad (\text{X})$$

C определится из уравнения: $C = -\ln I_0$, когда $t = 0$, откуда:

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -kt,$$

или:

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-kt} = e^{-\lambda t} \quad (\text{XI})$$

Явление радиоактивности, как известно, вызывается теми лучами, которые исходят из радиоактивного тела, причем в последнем совершается глубокое внутреннее превращение и происходит созидание новых видов материи. По теории, предложенной Резерфордом и другими, это образование новых видов материи состоит в том, что атом радиоактивного тела выбрасывает из себя заряженные частицы α и β , переходит в атом другого радиоактивного тела. Поэтому выражение $\frac{I_t}{I_0}$ в уравнении (VIII) представляет собой отношение числа лучей, высылаемых в единицу времени для некоторого момента t , к числу лучей, высылаемых вначале, а его можно заменить через $\frac{N_t}{N_0}$, где N_t представляет число атомов, изменяющееся в единицу времени для момента t , а N_0 — число их вначале. Скорость превращения атомов может быть представлена так:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N. \quad (\text{XII})$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -\lambda t,$$

или:

$$\frac{N_t}{N_0} = e^{-\lambda t}. \quad (\text{XIII})$$

Таким образом, мы видим, что радиоактивное изменение принадлежит к мономолекулярным реакциям; следовательно, оно не может представлять собой соединение или полимеризацию атомов активного элемента, но может происходить вследствие их разложения или распада.

Что касается величины λ , то она показывает процент атомов какого-либо радиоактивного элемента, распавшихся в одну секунду. Для эманации тория, например, наполовину распадающейся в течение 54 секунд, $\lambda = 0,0128$. Поэтому если у нас в сосуде находилось 10 000 атомов эманации, то в первую секунду распадается 128 атомов, через 54 секунды, когда останется 5 000 атомов, в первую секунду распадается 64 атома, а через 108 секунд число нераспавшихся атомов будет 2 500, и в первую секунду распадется 32 атома и т. д.

Отсюда видно, что число распадающихся атомов с течением времени все уменьшается, и теоретически распадение всех атомов совершится в течение беспрельдно большого времени. Практически же, если λ имеет значительную величину, распадение заканчивается в очень короткое время. Для определения продолжительности каждого элемента вычисляют время, в которое распадается половина числа его атомов, а также величину, обратную λ , т. е. $\frac{1}{\lambda}$, или время, необходимое для уменьшения количества материи до 0,368 первоначальной величины. Последняя величина в 1,45 раза более той, которая требуется для того, чтобы количество взятой материи уменьшилось наполовину.

Приведем величины λ для некоторых радиоактивных тел.

Таблица 28

	λ	Время распада половины	$\frac{1}{\lambda}$
Радий	$1,40 \cdot 10^{-11}$ в сек. $5,4 \cdot 10^{-4}$ » год	1 300 лет	1 800 лет
Эманация радия	$2,08 \cdot 10^{-6}$ » сек.	3,85 сут.	5,6 сут.
Радий А	$4,01 \cdot 10^{-3}$ » »	2,9 мин.	4,2 мин.
В	$5,38 \cdot 10^{-4}$ » »	21 »	30 »
Уран	$2 \cdot 10^{-9}$ » год	$3,5 \cdot 10^8$ лет	$5 \cdot 10^8$ лет

Биомолекулярные реакции

§ 5. В том случае, когда в реакции принимают участие две молекулы А и В, скорость реакции будет пропорциональна как количеству

одного тела А, так и количеству другого В, и мы получаем следующее уравнение:

$$+ \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x), \quad (\text{XIV})$$

где k — константа скорости, a — число молей тела А при начале реакции, b — число молей тела В при начале реакции, x — число исчезнувших молей.

Здесь мы рассмотрим такие реакции, когда 1 моль тела А вступает в реакцию с 1 молем тела В, например при омылении уксуснокислого этила едким кали или натром.

Реакция между эквивалентными количествами веществ

§ 6. Наиболее простой случай будет тот, когда $a = b$, т. е. оба вещества взяты в эквивалентных количествах. Тогда:

$$+ \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2, \quad (\text{XV})$$

и интегрирование этого уравнения приводит к следующему:

$$\frac{1}{a-x} = kt + C.$$

Из начальных условий находим константу интегрирования C :

$$\frac{1}{a} = C.$$

Вставляя это значение C в предыдущую формулу, получим

$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt,$$

или:

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt, \quad (\text{XVI})$$

откуда:

$$ak = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a-x}, \quad (\text{XVII})$$

или:

$$\frac{1}{t_2 - t_1} \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right) = k, \quad (\text{XVIII})$$

где x_2 и x_1 представляют число молей, исчезнувших в течение времени t_2 и t_1 .

Как пример подобного рода реакции приведем омыление уксусноэтилового эфира едким натром:



Смешав сперва эквивалентные растворы этих тел и затем титруя через определенные промежутки времени, можно измерить оставшееся

свободное количество едкого натра и таким образом определить скорость реакции. Следующая таблица содержит результаты исследования, произведенного Вардером.

Т а б л и ц а 29

t (мин.)	x	$\frac{x}{a-x}$	ak
1	5,76	0,563	0,113
15	9,87	1,601	0,107
25	11,68	1,705	0,108
35	12,59	3,69	0,106
55	13,69	5,94	0,108
120	14,19	13,55	0,113

Реакции между неэквивалентными количествами веществ

§ 7. Если для реакции взяты неэквивалентные количества, то скорость реакции выразится так:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x). \quad (\text{XIX})$$

Для интегрирования этого уравнения перепишем его так:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = kdt,$$

так как:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b} \left(\frac{1}{b-x} - \frac{1}{a-x} \right).$$

Следовательно:

$$\frac{1}{a-b} \left(\frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right) = kdt.$$

Интегрированием этого уравнения получим:

$$\frac{1}{a-b} [\ln(a-x) - \ln(b-x)] = kt + C.$$

Постоянная интегрирования ($t=0$, $x=0$) имеет значение:

$$\frac{1}{a-b} (\ln a - \ln b) = C.$$

Подставляя это значение в предыдущую формулу, находим:

$$\frac{1}{t} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = (a-b)k, \quad (\text{XX})$$

или:

$$\frac{1}{t_2 - t_1} \left(\ln \frac{a-x_2}{b-x_2} - \ln \frac{a-x_1}{b-x_1} \right) = (a-b)k. \quad (\text{XXI})$$

Здесь произведение $(a-b)k$ — постоянная величина, а x_2 и x_1 — число молекул, прореагировавших в течение времени t_2 и t_1 .

Следует обратить внимание на то, что скорость бимолекулярной реакции, для которой сумма $a + b = \text{постоянная}$, является наибольшей в том случае, когда a и b равны между собой или $a - x = b - x$, подобно тому как из всех параллелограммов, сумма сторон которых постоянна, наибольшей площадью обладает квадрат. Опыты Бунзена и Роско над скоростью соединения хлора и водорода под действием света подтвердили этот вывод: скорость соединения оказалась наибольшей, когда смешивались равные объемы водорода и хлора.

Следующая таблица содержит результаты исследования Рейхера, над омылением уксусноэтилового эфира едким натром.

Т а б л и ц а 30

В избытке щелочь				В избытке эфир			
t	$a-x$	$b-x$	$(a-b)k$	t	$a-x$	$b-x$	$(a-b)k$
0	0,5638	0,3114	—	0	0,3910	0,6593	—
393	0,4866	0,2343	0,0335	342	0,2885	0,5563	0,0346
669	0,4467	0,1943	0,0342	670	0,2239	0,4222	0,0347
1 010	0,4113	0,1589	0,0339	888	0,1025	0,4605	0,0345
1 265	0,3870	0,1354	0,0346	1 103	0,1677	0,4305	0,0341

Вопрос о влиянии природы взятых эфира и основания на скорость омыления был систематически исследован Рейхером, причем:

А. При омылении уксуснометилового эфира при $9,4^\circ$ различными основаниями найдены следующие константы:

	k		k
Едкий натр	2,307	Стронциан	2,204
Едкое кали	2,298	Барит	2,144
Известь	2,285	Аммиак	0,011

Б. При омылении уксусных эфиров различных спиртов едким натром при $9,4^\circ$ получились константы:

	k		k
Метиловый спирт	3,493	Изобутиловый спирт	1,618
Этиловый	2,307	Изоамиловый	1,645
Пропиловый	1,920		

В. Для омыления этиловых эфиров различных кислот едким натром при $14,4^\circ$ найдены константы:

	k		k
Уксусная кислота	3,204	Изомасляная кислота	1,731
Пропионовая	2,186	Изовалериановая	0,614
Масляная	1,702	Бензойная	0,830

Отсюда можно прийти к следующим выводам: а) сильные основания омыляют приблизительно с одинаковой скоростью; б) в общем скорость убывает с увеличением числа атомов в молекуле эфира; в) природа спирта оказывает меньше влияния, чем природа кислоты.

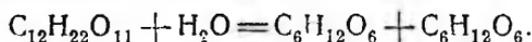
Бимолекулярных реакций исследовано много: например, действие кислот на ацетамид, превращение монохлороуксусного натрия в гликоле-

вокислый под действием едкого натра, окисление формальдегида перекисью водорода, превращение в диазосоединения ароматических аминов, действие брома на жирные кислоты и т. п.

Бимолекулярные реакции, рассматриваемые как мономолекулярные

§ 8. Когда одно из реагирующих веществ находится в таком большом избытке сравнительно со вторым, что изменение массы первого в течение всего хода процесса сравнительно незначительно и практически незаметно, то скорость реакции может быть вычислена по уравнению для мономолекулярной реакции.

Классическим примером подобного рода реакций может служить инверсия тростникового сахара в водном растворе под влиянием кислот, изученная впервые Вильгельми (1850), а затем В. Оствальдом и многими другими. Известно, что тростниковый сахар под влиянием кислот в водном растворе распадается на декстрозу и левулезу по уравнению:



Хотя в реакции участвуют две молекулы — вода и тростниковый сахар, но, как показывают исследования, константа скорости может быть вычислена по уравнению (IV) и (V):

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x); \quad \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} = k_1.$$

t	x	$k_1 \times 10^4$	t	x	$k_1 \times 10^4$
0	0	—	90	2,770	156
30	1,001	152	130	3,726	155
60	1,946	156	180	4,676	151

Для того чтобы показать, насколько мало изменяется константа скорости, если принять во внимание воду и вычислить скорость, как для бимолекулярной реакции:

$$\frac{dx}{dt} = k_2(a - x)(b - x); \quad \frac{1}{t} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = (a - b)k_2,$$

приведем результаты вычислений, когда $a = 10,023$, b (вода) $= 89,977$.

Таблица 31

t	$a - x$	$b - x$	Константы	
			$k_1 \times 10^4$	$k_2 \times 10^4$
0	10,023	89,977	—	—
30	9,022	89,924	152	150
60	8,077	89,875	156	155
90	7,253	89,832	156	154
130	6,297	89,788	155	154
180	5,347	89,731	154	151
Среднее . . .			154	153

Числа третьего столбца показывают, что когда x так мало сравнительно с b , что $b - x$ и b практически равны друг другу, то уравнение (XIX) делается тождественным уравнению (IV).

Скорость инверсии сахара

§ 9. Скорость инверсии сахара измеряется по изменению угла вращения плоскости поляризации. Известно, что растворы тростникового сахара вращают плоскость поляризации вправо. Величина угла вращения зависит от концентрации раствора. Когда же тростниковый сахар распадается на декстрозу и левулезу, то угол вращения вправо уменьшается, так как растворы левулезы вращают плоскость поляризации влево.

Что касается постановки опытов, то, по Оствальду, следует поступить таким образом. В маленьком баллончике емкостью около 20 см³, помещенном в баню в 25° с термостатом, смешивают 10 см³ раствора соляной кислоты с 10 см³ раствора сахара. Обе жидкости должны быть предварительно нагреты до 25°, и температуру эту следует тщательно поддерживать во время опытов. После этого производят ряд измерений вращательной способности раствора и отмечают всякий раз число минут, протекших от начала опыта. Само собой разумеется, что поляриметрическая трубка, в которую помещают раствор, должна также иметь температуру в 25°, а испытуемый раствор после каждого определения должен быть вылит обратно в баллончик. Таким образом производят около 10 определений, отделенных друг от друга подходящими промежутками времени. Затем, спустя время в 10 раз больше, чем то, которое понадобилось для превращения половины сахара, определяют в последний раз угол вращения.

Влияние кислот на скорость инверсии сахара нужно приписать каталитическому действию ионов водорода, являющихся продуктами электролитической диссоциации кислот. Многими опытами было установлено следующее:

А. Константа скорости инверсии сахара вырастает вместе с концентрацией кислот, хотя и не вполне ей пропорционально: при сильных кислотах — несколько быстрее, при слабых — несколько медленнее, чем это требовалось бы для простой пропорциональности концентрации.

Б. Степень электролитической диссоциации кислот имеет громадное влияние на константу скорости инверсии сахара: сильные кислоты, каковы HCl, HBr, HNO₃ и т. д., степень диссоциации которых почти одна и та же, одинаково влияют на константу скорости. Органические же кислоты, степень диссоциации которых очень незначительна, влияют на инверсию сахара гораздо слабее. В следующей таблице находятся сравнительные числа, полученные В. Оствальдом для констант скорости инверсии сахара при употреблении различных кислот полуноормальной концентрации при 25°.

За единицу для сравнения принята константа для соляной кислоты:

В соляной кислоте	1,00	В дихлороуксусной кислоте . .	0,270
„ азотной „	1,00	„ монохлороуксусной „ . . .	0,048
„ серной „	0,536	„ уксусной „	0,004
„ трихлороуксусной кислоте .	0,754	„ муравьиной „	0,0153

В. Прибавление нейтральной соли той же кислоты, под влиянием которой происходит инверсия сахара, понижает скорость последней только в случае слабых кислот (начиная с трихлоруксусной) и притом тем сильнее, чем слабее кислота: для уксусной кислоты скорость инверсии падает до $\frac{1}{40}$ первоначальной величины от присутствия эквивалентного количества уксуснокислого калия. В случае же сильных кислот скорость инверсии значительно повышается от прибавления нейтральной соли той же кислоты.

На основании приведенных данных можно прийти к заключению, что инверсия сахара происходит под влиянием свободных ионов водорода.

Но так как пропорциональность между количеством ионов водорода и константой скорости только приблизительная (так 0,5*N* соляная кислота инвертирует в 6,07 раза быстрее, чем 0,1*N*, число же свободных ионов в первой только в 4,64 раза больше, чем во второй), то это указывает на то, что здесь имеется какое-то усложняющее влияние. Аррениус принимает, что присутствие других ионов увеличивает каталитическую дееспособность ионов водорода. Этим объясняется, почему инверсия сахара возрастает быстрее концентрации кислот, а также от прибавления солей к сильным кислотам, ибо в обоих случаях возрастает количество отрицательных ионов, усиливающих действие ионов водорода.

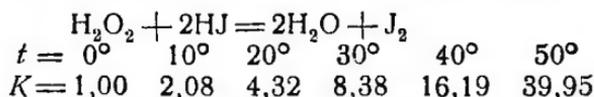
Однако самый механизм действия ионов водорода и других при инверсии сахара остается неразъясненным, хотя несомненно, что главным фактором, ускоряющим эту реакцию, является присутствие ионов водорода. Пальмер производил очень точное исследование скорости инверсии сахара в разбавленных растворах, в которых уже незаметно указанного влияния средних солей, и показал, что константа скорости является строго пропорциональной концентрации ионов водорода.

Другим примером каталитического влияния ионов водорода может служить реакция разложения сложных эфиров в слабом растворе, ускоряемая присутствием кислот.

«Число катализаторов, которые возбуждаются ионами водорода, — говорит Брединг, — особенно в органической химии, — легион, хотя они и не всегда доступны кинетическому измерению».

Влияние температуры на скорость реакции

§ 10. Влияние температуры на скорость реакции очень значительно. Чтобы показать, как возрастает константа скорости с температурой для некоторых реакций, приведем результаты исследования Гаркура и Эссона над скоростью разложения перекиси водорода иодистоводородной кислотой:



По Вант-Гоффу, повышение температуры на 10° влечет увеличение константы скорости вдвое или даже втрое. Так, например, константа скорости распада дибромоянтарной кислоты в водном растворе по уравнению:



быстро увеличивается с температурой:

$$t = 15^{\circ} \quad 40^{\circ} \quad 50^{\circ} \quad 80^{\circ}$$
$$K = 0,967 \cdot 10^{-5} \quad 0,863 \cdot 10^{-4} \quad 0,249 \cdot 10^{-3} \quad 0,46 \cdot 10^{-2};$$

приращение константы при повышении температуры с 40 до 50° равно:

$$\frac{0,249 \cdot 10^{-3}}{0,863 \cdot 10^{-4}} = 2,88.$$

Для выражения зависимости константы скорости от температуры было предложено много различных формул, из которых, по Аррениусу,

$K = K_0 e^{-\frac{A}{T}}$. Приведем ту же формулу, выведенную Вант-Гоффом, в иной форме:

$$\ln K = -\frac{A}{T} + C.$$

Во всех этих формулах K_0 , A , C — числа, значения которых определяются эмпирически, t — температура по термометру Цельсия, а T — по абсолютной шкале, e — основание неперовых (натуральных) логарифмов.

Катализ

§ 11. Прибавление некоторых веществ к реакционной смеси часто в значительной мере изменяет скорость химической реакции между веществами, из которых эта смесь составлена, хотя сами прибавленные вещества после завершения реакции оказываются неизменными ни качественно, ни количественно.

Вещества, изменяющие скорость реакции, называются катализаторами, а явление изменения скорости реакции — катализом.

Различают катализ гомогенный и гетерогенный, положительный и отрицательный. Гомогенным катализом называют такой, когда и реагирующие вещества и катализатор составляют одну фазу. В качестве примера можно указать на получение серного ангидрида SO_2 из смеси газообразных сернистого ангидрида и кислорода в присутствии катализатора газообразных же окислов азота.

При гетерогенном катализе вещества находятся в разных фазах. В качестве примера можно привести: 1) получение того же серного ангидрида из газообразных сернистого ангидрида и кислорода в присутствии твердой платины и 2) гидрогенизацию жидкой олеиновой кислоты газообразным водородом в присутствии твердого никеля.

Катализ называется положительным, когда катализатор ускоряет реакцию, и отрицательным, когда катализатор замедляет реакцию.

Примером положительного могут служить приведенные выше получение серного ангидрида и гидрогенизация, а также хорошо известный случай инверсии тростникового сахара, которая практически незаметна при растворении сахара в чистой воде, но идет быстро в присутствии кислот (собственно ионов водорода). Примером отрицательного могут служить: 1) искусственное замедление окисления растворенного сернисто-

кислого натрия кислородом при помощи прибавления к раствору небольшого количества спирта; 2) замедление разложения перекиси водорода внесением ничтожных количеств (около одной десяти тысячной по весу части) серной кислоты и некоторые другие.

§ 12. Еще около ста лет назад по катализу имелись лишь разрозненные наблюдения отдельных ученых (Дэви, Кирхгофф и др.). В особый класс эти явления были впервые стнесены Берцелиусом в 1835 г. В настоящее время существует колоссальная литература по катализу, известны многие сотни, почти тысячи каталитических реакций, и непрерывно продолжаются поиски новых катализаторов и изучение их применения к различным процессам. Выяснено также с несомненностью, что подавляющее большинство реакций, происходящих в живом организме, имеет каталитический характер и вызывается различными специальными веществами — энзимами или ферментами.

§ 13. Несмотря на огромный известный фактический материал и огромную литературу, нельзя не признать, что механизм действия катализаторов в подавляющем большинстве случаев остается невыясненным.

Есть предположение, что катализатор с одним из реагирующих веществ дает промежуточное нестойкое соединение, которое легко реагирует со вторым компонентом реакции. Это предположение подтверждается тем, что в отдельных случаях удалось выделить соединение катализатора с одним из компонентов реакции. Так, при производстве серной кислоты с окислами азота в качестве катализатора удалось выделить особое соединение — нитрозо-серную кислоту. В качестве другого примера можно привести взаимное (сопряженное) каталитическое разложение хромовой кислоты и перекиси водорода. Хромовая кислота в присутствии серной очень медленно переходит в серноокислый хром, также и перекись водорода очень медленно раскисляется до воды, но если подействовать серной кислотой на смесь 2 молей хромовой кислоты и 3 молей перекиси водорода, то наступает бурное со вспениванием выделение кислорода. Удалось выделить то промежуточное соединение, которое разлагается столь быстро: это надхромовая кислота, представляющая маслообразную жидкость интенсивно синего цвета.

Объяснение действия катализаторов образованием промежуточных соединений составляет химическую теорию катализа.

Что касается явления гетерогенного катализа, то для объяснения его механизма со времен Фарадея существовала физическая теория.

Согласно этой теории, различные вещества, газообразные или растворенные, сгущаются на поверхности твердого катализатора и, следовательно, находятся как бы под большим давлением в высокой концентрации. Известно, что скорость реакции пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, и именно увеличением концентрации физическая теория объясняет ускорение реакции катализаторами (очевидно, что она вообще неприменима к случаям гомогенного катализа).

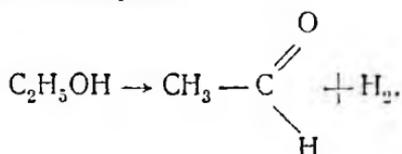
Известно, что различные катализаторы не одинаково ускоряют одну и ту же реакцию. Так, окисление SO_2 в SO_3 на платиновом контакте происходит быстрее, чем из окиси железа, и можно было бы объяснить этот факт так, что платина концентрирует реагирующие газы сильнее, чем окись железа, и ожидать, что какой-нибудь третий катализатор

будет ускорять еще иначе, но обязательно ту же самую реакцию окисления SO_2 в SO_3 .

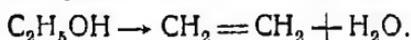
Опыт воздействия разными катализаторами на одно и то же вещество не подтверждает таких ожиданий. При таких исследованиях обнаруживается самое замечательное свойство катализаторов, а именно их специфичность.

Нет нужды проводить чрезвычайно многочисленные и разнообразные примеры этой специфичности катализаторов, так как уже на двух—трех примерах тотчас выяснится существо дела.

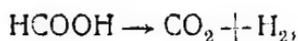
Если пары этилового спирта пропустить над медью, то спирт разлагается на альдегид и водород:



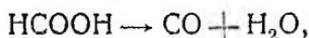
Если бы действие катализатора заключалось в сгущении, то и другой какой-нибудь катализатор производил бы ту же реакцию, отличаясь только энергией действия. Однако оказывается, что если пары спирта пропустить над окисью алюминия, то хотя и происходит разложение, но совершенно другого рода, а именно получается этилен и вода:



Разложение муравьиной кислоты также идет по-разному, в зависимости от вещества катализатора: при действии платиной или медью получают водород и углекислый газ:



при действии окисью титана получают воду и окись углерода:



при действии стеклом — все четыре продукта.

Этих фактов не может объяснить физическая теория каталитических процессов и становится втупик при рассмотрении исключительно тонкой специфичности, имеющейся среди ферментов растительного и животного мира.

В настоящее время Лангмюр развил теорию промежуточных соединений между твердыми катализаторами и „сгущавшимися“ на его поверхности веществами.

Согласно его взгляду, образование этих промежуточных соединений обуславливается силами дополнительных валентностей атомов тех элементов, которые входят в состав катализатора. Эта связь между атомами твердой стенки и молекулой, например газа, не настолько сильна, чтобы вырвать атом твердого тела из кристаллической решетки, в которой они связаны с другими атомами, но одновременно достаточно для ослабления связей между атомами молекулы газа. Благодаря этому ослаблению молекула по своим свойствам приближается к состоянию вещества *in statu nascendi* и может энергично реагировать.

Сказанное можно представить следующими схемами (рис. 39).

Пусть (схема I) точка *A* представляет атом платины и *B* — молекулу кислорода. На схеме II представлено положение, когда молекула кислорода связывается дополнительной валентностью платины. Видно, что один атом кислорода удерживает и атом платины и парный ему атом кислорода. Очевидно, что эта связь теперь слабее, чем до того момента, когда молекула не приближается к платине, а поэтому второй атом кислорода обладает большой энергией и легко присоединяется к молекуле сернистого ангидрида (схема III).

§ 14. На вопрос, каждый ли атом платины, лежащий на ее поверхности, способен приводить молекулу кислорода в активное состояние, отвечает теория Тейлора.

С давнего времени известно, что некоторые вещества, взятые в ничтожно малом количестве, способны испортить и лишить активности большие массы катализатора. К таким „каталитическим ядам“, отравляющим платину, принадлежит, например, мышьяк. Если последний проникает в камеру сернистой установки, заключающую платиновый контакт,

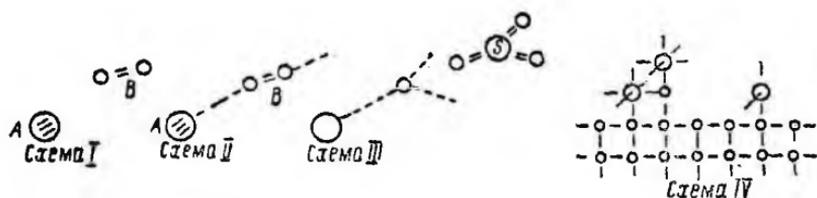


Рис. 39. Схема гетерогенного катализа.

последний перестает работать. Зная общую поверхность платины и долю поверхности, занимаемую одним атомом, можно рассчитать, что платина полностью отравляется, когда мышьяк покрывает лишь ничтожный процент поверхности контакта. Отсюда следует, что не вся поверхность, а лишь немногие участки являются каталитически деятельными.

Тейлор предполагает, что кажущаяся нам гладкой и полированной поверхность фактически не гладкая, а имеет выступы и впадины, конечно, молекулярных размеров. Атомы, находящиеся на выступах и во впадинах, находятся в существенно различных условиях, а именно: находящиеся во впадине со всех сторон окружены такими же атомами, и их координационные связи насыщены, у атомов же на выступах связи не насыщены, а поэтому они обладают совершенно иным запасом энергии и являются особо реакционно способными (схема IV).

Именно эти находящиеся на выступах атомы по Тейлору и обслуживают катализ, образуя промежуточные соединения посредством своих ненасыщенных связей. Явление отравления объясняется тем, что мышьяк (или другой яд), заняв выступы, держится там настолько прочно, что кислородная молекула уже не может занять этого места и активироваться.

О химической теории катализа Сабатье говорит: «Теория катализа, основанная на [допущении] промежуточных реакций, несмотря на свою неполноту все же весьма плодотворна, так как она с успехом объясняет течение многих реакций».

§ 15. Существенным признаком катализатора кроме неизменяемости в результате законченной реакции является еще то, что малым количеством катализатора могут быть превращены неограниченно большие массы вещества.

Практика, конечно, кладет здесь определенные пределы. Окислы азота при производстве серной кислоты увлекаются током газа и выносятся из сферы реакции; платина, несмотря на тщательную очистку реагирующих газов, все же постепенно засоряется и отравляется, никель при гидрогенизации не удается собрать без потерь и т. п., но все же масса превращаемого вещества огромна по сравнению с примененным катализатором. Можно привести следующие интересные данные. Средней очистки амилаза превращает в сахар количество крахмала, в 2 000 раз превосходящее вес самого катализатора. Сычужная закваска свертывает казеин в молоке в количестве, превосходящем вес закваски в 250 000 раз; сюркоза гидролизует сахар в 1 000 000 раз больше собственного веса. Других примеров не приводим.

§ 16. На течение каталитических реакций оказывают влияние различные факторы.

Существенную роль играет температура. Каждая каталитическая реакция начинается при определенной температуре. Спирты разлагаются голубой окисью вольфрама, начиная с 250° , гидрирование бензола никелевым контактом с 70° и т. д.

Во многих случаях можно обнаружить определенный оптимум температуры. Упомянутое гидрирование бензола, начинаясь с 70° , идет все более и более энергично до температуры $180-200^{\circ}$; выше 200° и до 300° скорость гидрирования уменьшается, а выше 300° реакция начинает идти в обратную сторону. Здесь оптимум лежит около 190° . Сюркоза инвертирует сахар уже при 0° . По мере повышения температуры до 50° скорость инверсии постепенно возрастает и при 50° делается в 17 раз больше, чем при 0° ; выше 50° начинает уменьшаться и при 70° инверсия уже не наблюдается.

В некоторых случаях изменение температуры приводит к иным конечным продуктам. Так, гидрирование антрацена при 180° дает додекагидроантрацен; при 200° — октогидроантрацен, а при 260° — тетрагидроантрацен.

Количество катализатора также влияет на скорость каталитической реакции, и в общем скорость пропорциональна количеству катализатора. При гетерогенном катализе роль количества играет поверхность катализатора.

Инверсию тростникового сахара обуславливают ионы водорода, и, измеряя скорость инверсии, можно вычислить концентрацию ионов водорода в растворе. Измерение скорости инверсии часто служит для этой цели.

Насколько велико значение величины поверхности при гетерогенном катализе, легко убедиться простым опытом разложения перекиси водорода платиной. Если взять разные по весу количества платины в одном случае в форме блестящей пластинки, а в другом — в форме коллоидной платины, то эффект действия резко различен: блестящая пластинка, внесенная в пробирку с перекисью, лишь постепенно, медленно

покрывается пузырьками кислорода; внесение в пробирку коллоидной платины производит как бы взрыв перекиси водорода.

Необходимо отметить весьма примечательное свойство катализаторов, а именно то, что они не изменяют положения химического равновесия. Выход конечного продукта при обратимой реакции под влиянием катализатора не увеличивается, и лишь самое равновесие достигается в более короткий промежуток времени.

Согласно исследованию Лемуана, иодистый водород распадается при 350° с выходом около 19% в течение 300 часов. При употреблении в качестве катализатора платиновой черни распад совершается мгновенно, но выход равен тем же 19% .

ТЕОРИЯ АКТИВАЦИИ

Эффективность столкновений молекул

§ 17. При химических превращениях, протекающих с измеримой скоростью, в течение каждой секунды превращению подвергается лишь некоторая доля молекул, независимо от того, требуется ли для осуществления элементарного процесса взаимодействие между молекулами или этот элементарный процесс совершается с одиночными молекулами, как в мономолекулярных реакциях. Очевидно, для возникновения элементарного процесса молекулы должны находиться в каком-то особом состоянии.

Это соображение легко может быть подтверждено сопоставлением вычислений, произведенных на основании кинетической теории, и опытными данными. Число столкновений, испытываемых молекулой, согласно кинетической теории, равно:

$$Z = \sqrt{2} \cdot \pi d^2 \bar{u} n^2,$$

где d — диаметр молекулы, \bar{u} — средняя квадратичная скорость, n — число молекул в 1 см^3 .

Что касается скорости \bar{u} , то она вычисляется по известной формуле $\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{2M}}$. Пользуясь этой формулой, можно вычислить, что число столкновений между молекулами иодистого водорода в опытах Боденштейна при t , равной 283°C , должно было бы приблизительно быть равным $6 \cdot 10^{34}$ в секунду при концентрации 1 моль в литре. Тщательно поставленные опыты Боденштейна показывают, что число распадающихся на водород и иод молекул равно $2 \cdot 10^{17}$, т. е. в 100 000 триллионов раз меньше числа столкновений. Целый ряд подобных сопоставлений для других реакций убеждает, что лишь ничтожная доля столкновений между молекулами является эффективной.

Сродство и константа скорости реакции

§ 18. Ошибочно было бы предполагать, что константа скорости реакции состоит в какой-то связи с химическим сродством между молекулами и тем более, что она является мерой сродства.

Как известно, мерой средства является максимальная работа ($A = RT \ln K$), и во многих случаях можно видеть, что максимальная работа и скорость отдельных реакций изменяются в противоположных направлениях. Кислород и водород, имеющие большое средство, в обычных условиях показывают скорость реагирования, практически равную нулю, между тем как при малом значении A скорость реагирования между водородом и иодом является легко измеримой величиной. В то время как максимальная работа химических реакций зависит лишь от начального и конечного состояния системы, скорость реагирования зависит от тех промежуточных состояний, в которые приходят отдельные молекулы, чтобы приобрести способность к реакции.

Теплота активации

§ 19. Уравнение изохоры Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

может быть представлено в форме:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad (\text{XXII})$$

где K — константа равновесия, k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Из уравнения (XXII) получаем:

$$\frac{d \ln k_1}{dT} = \frac{A_1}{RT^2}, \quad (\text{XXIII})$$

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{A_2}{RT^2}, \quad (\text{XXIV})$$

где $A_1 - A_2 = Q$; отсюда:

$$\ln k = c - \frac{A}{RT}, \quad (\text{XXV})$$

где c — константа интегрирования, или

$$k = \gamma \cdot e^{-\frac{A}{RT}}, \quad (\text{XXVI})$$

где $\gamma = e^c$.

Величина A имеет размерность энергии и если R принято равным 1,98 м. кал., то измеряется в калориях на грамм-молекулу.

Аррениус объяснил это уравнение, предположив: 1) существование в веществе наряду с нормальными молекулами, не способными к реакции, еще активных, способных проявлять химическую деятельность и 2) образование активных из нормальных путем перераспределения энергии между молекулами. При этом предположении A представляет теплоту, поглощенную при образовании одного моля активных молекул из нормальных, и носит название теплоты активации.

Проверить уравнение Аррениуса можно построением графика, откладывая по оси ординат найденные опытом значения, пропорциональные k ,

по оси абсцисс — пропорциональные $\frac{1}{T}$, так как если уравнение верно, опытные данные должны на графике уложиться на одной прямой. Это полностью подтверждается, как видно из рисунка 40, показывающего зависимость $\ln k$ от величины, обратной температуре, по экспериментальным данным Боденштейна.

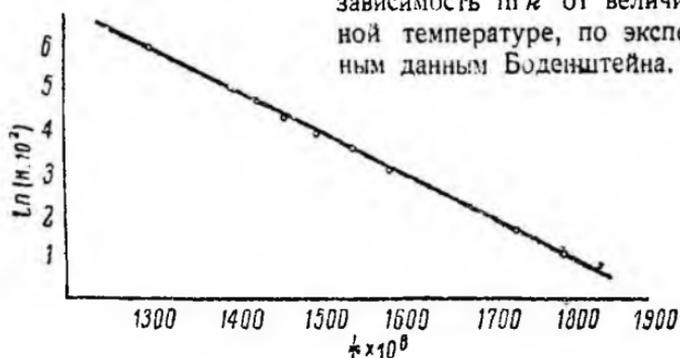


Рис. 40. Влияние температуры на скорость разложения иодистого водорода.

Энергия активации

§ 20. Максвелл показал, что кинетическая энергия молекул одного и того же газа при постоянной температуре неодинакова. Число n молекул газа, имеющих скорость между некоторыми значениями u и $u + du$, согласно Максвеллу, пропорционально $e^{-\sigma E}$, где E — кинетическая энергия молекул $E = \frac{mu^2}{2}$.

Идя тем же путем использования теории вероятности, Больцман вывел закон распределения энергии между молекулами в форме:

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$n = N \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где n — число молекул, имеющих энергию E , N — число Авогадро, R принято равным 1,985 кал.

Сопоставление формул Аррениуса и Больцмана показывает, что E представляет ту энергию, от наличия которой зависит константа скорости реакции.

Величину E называют энергией активации.

Очевидно, константа скорости реакции пропорциональна не общему числу молекул N , а числу активных молекул.

Влияние температуры на число активных молекул

§ 21. Значение $e^{-\frac{E}{RT}}$, обозначаемое для краткости буквой f , очень мало, в чем легко убедиться простым вычислением.

Предположим, что энергия активации на 1 грамм-молекулу равна 40 000 кал., тогда при 227°C (500 абс.):

$$f = e^{-\frac{40\,000}{1,98 \cdot 500}} = \frac{1}{2,7182 + 40,4} = 2,8 \cdot 10^{-18}.$$

Малое значение этой величины объясняет, почему лишь ничтожная доля столкновений молекул ведет к химическим превращениям: число активных молекул составляет очень малый процент общего числа молекул.

Значение f очень быстро возрастает с повышением температуры.

Предположим, как выше, что энергия активации равна 40 000 кал. на моль и вычислим, как повлияет на значение f повышение температуры от 15 до 25°C.

$$f_{15} = 2,7182^{-\frac{40\,000}{1,98 \cdot 298}} = 3,4 \cdot 10^{-31}.$$

$$f_{25} = 2,7182^{-\frac{40\,000}{1,98 \cdot 298}} = 9,1 \cdot 10^{-30}.$$

Так как число активных молекул пропорционально f , то оно также возрастает с повышением температуры на 10° больше чем в десять раз, и этим объясняется необъяснимый без понятия об активации факт ускорения реакции вдвое-втрое при незначительных повышениях температуры. Можно было бы ожидать еще большего ускорения реакции, но необходимо принять во внимание, что активная молекула может приходить в соприкосновение с другой, энергия которой недостаточна или даже мала, и в этом случае их общей энергии может нехватить для химического взаимодействия.

Не подлежит сомнению, что возможны и другие причины отсутствия химического эффекта при столкновении молекул. Увеличение кинетической энергии молекулы, происшедшее за счет ее столкновения с другой, и вообще ее движение как целого еще не может вызвать реакции, для которой необходимо ослабление связи между атомами молекул. При соударении активных молекул их энергия должна так перераспределиться между атомами, чтобы они могли разъединиться, что является необходимым условием для создания новых комбинаций.

При неблагоприятном распределении энергии между атомами может оказаться, что ни один не получит достаточного количества энергии, и молекула останется целой, т. е. не произойдет реакций. Это также должно снижать число эффективных столкновений.

МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

Активизация излучением и ударом

§ 22. Скорость мономолекулярных реакций, как показывает уравнение (IV) (§ 3, гл. VI), не зависит от концентрации, и казалось бы, что активирование молекул происходит не через удар двух нормальных, а как-то иначе.

Трауц, а в дальнейшем Мак Льюис и Перрен высказали мнение, что активирование обуславливается радиацией, пронизывающей пространство, наполненное веществом. При поглощении молекулой кванта $h\nu$, равного $\frac{E}{N}$, молекула приходит в активное состояние и приобретает способность к химическим превращениям. Здесь E — энергия активации, отнесенная к одному молю, и N — число Авогадро.

Зная E из уравнения Аррениуса, представляется возможным вычислить ν .

Вычисление показывает, что ν лежит в области инфракрасного излучения.

Следовало бы ожидать, что, увеличивая плотность излучения частоты ν , направленного на вещество, можно произвольно ускорить реакцию. Опыт не подтверждает такого предположения и тем самым опровергает теорию активации через излучение в том виде, как она была дана Перреном, тем более, что частоты, вычисленные из соотношения $E = N h \nu$, оказались химически недейственными.

Теория Перрена неоднократно видоизменялась рядом авторов, которыми были высказаны предположения, сводящиеся к следующему: 1) для активирования нужно одновременное поглощение квантов разных частот; 2) нужно последовательное поглощение двух, трех или еще более квантов; 3) для активирования молекулы поглощением кванта нужно, чтобы она частично была предварительно активирована через удар. Это дополнение и изменение не вносит, однако, ясности и оставляет необъясненным факт, что облучение вещества инфракрасным светом не ускоряет реакции.

§ 23. Линдеман допускает, что молекулы и в случае мономолекулярных реакций активируются путем столкновений, и для объяснения независимости скорости реакции от концентрации предполагает, что между химическим превращением и активированием имеется известный промежуток времени, в течение которого часть молекул может дезактивироваться, а часть, проходя в силу внутримолекулярных движений через различные степени устойчивости, превращается, достигнув минимума устойчивости. Предполагается, что активирование происходит очень быстро по сравнению с достижением молекулой минимума устойчивости, что в системе всегда имеется много активных молекул, определенная доля которых и претерпевает превращения.

Необходимо, однако, ожидать, что при известном разрежении молекулы окажутся настолько далеко друг от друга, что частота столкновений, и, следовательно, активирование сделаются соизмеримыми со скоростью превращения, и с этого момента следует ожидать зависимости скорости реакции от концентрации (разрежения). Опытная проверка показала, что действительно в ряде случаев константа скорости мономолекулярных реакций уменьшается при больших разрежениях. Так, константа скорости разложения газообразного диэтилового эфира уменьшается, начиная с 180 мм, уменьшение константы скорости разложения пропилового альдегида — с 80 мм и т. д.

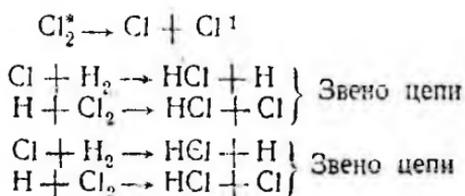
При подсчете числа активных молекул приемом, применяемым для бимолекулярных реакций, оказалось большое несоответствие между

наблюдаемой скоростью реакции и найденным числом активных молекул. Льюис, а также Хиншельвуд устраняют, однако, это несоответствие, учитывая число степеней свободы, которыми обладают молекулы. Формула, по которой вычисляется число активных молекул, принимает в этом случае более сложный вид, ввиду чего эта формула не приводится.

Цепные реакции

§ 24. Для объяснения механизма экзотермических реакций Нернст вводит представление о цепных реакциях, в которых освобождающаяся при элементарном процессе энергия тотчас передается другой молекуле и активирует ее. Вновь возникшая молекула, претерпев превращение, активирует освобожденной энергией третью и т. д.

Так, например, активированная нагреванием или действием света молекула хлора, по Нернсту, распадается на атомы хлора, из которых каждый, находясь „*in statu nascendi*“, реагирует с водородом, дает водород „*in statu nascendi*“ и т. д.



и т. д.

Поляnyi показал, что подобная же цепь возникает при реакции между хлором и парами натрия.

Цепь могла бы продолжаться бесконечно, но обрывается, если молекула придет в столкновение с посторонней молекулой или передаст энергию стенке сосуда.

Вейгерт и Келлерман, применяя фотографию, показали, что когда смесь хлора с водородом освещается на мгновение, то реакция продолжается и после освещения, тем самым доказав цепной ход реакции.

Ход реакции им удалось констатировать по местному изменению показателя преломления света вследствие нагревания смеси выделяющейся теплотой реакции.

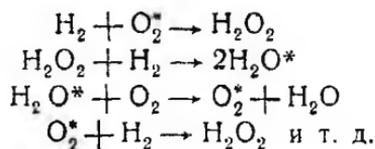
Обрывы цепи под влиянием примеси посторонних молекул, поглощающих энергию, объясняют явления отрицательного гомогенного катализа, например замедление окисления сернистокислого натрия кислородом в присутствии спиртов.

Как пример цепной реакции можно привести соединение водорода с кислородом.

Цепной характер реакции выясняется из наблюдения, что при температурах 540—590°С она в резкой степени замедляется относительным увеличением площади стенок сосуда, которое создает особо благоприят-

¹ Символом Cl_2^* обозначается активированная молекула.

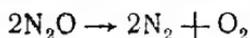
ные условия для обрыва цепей. Процесс образования воды рисуется в следующем виде:



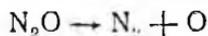
Влияние катализаторов на теплоту активации

§ 25. Как указывалось выше в параграфах, посвященных катализу, катализаторы могут двояко влиять на ход реакции: 1) они изменяют ее скорость или 2) направляют ее по специальному руслу. «Специфичность» действия катализаторов может быть рассмотрена лишь при изучении явления адсорбции, что же касается ускорения реакции, то она объясняется понижением катализатором теплоты вследствие изменения порядка реакции.

Для гомогенного разложения закиси азота:



требуется энергия активации в 58 500 кал., но на платиновом катализаторе разложение протекает мономолекулярно:



и энергия активации равна лишь 32 500 кал. Та же реакция на золотом катализаторе идет при теплоте активации в 29 000 кал.

Энергия активации бимолекулярной гомогенной реакции разложения диоксидного водорода равна 44 000 кал., на золотом катализаторе она идет мономолекулярно с теплотой активации 25 000 кал.

По поводу приведенных выше количественных данных о теплотах активации каталитических реакций Хиншельвуд замечает, что на них надо смотреть как на не вполне точные.

УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

Понятие о химическом равновесии

§ 1. Понятие о химическом равновесии было введено французским ученым Клодом Бертоле (1748—1822). Он принимал, что причиной химических явлений является взаимное притяжение частиц, по существу одинаковое с всеобщим тяготением. Последнее отличается только тем, что действует на громадное расстояние, а потому физические свойства и форма тел не оказывают никакого влияния на его проявление. При действии же химического притяжения, напротив, форма частиц реагирующих тел, а также их взаимное расстояние оказывают огромное влияние.

«Всякое тело, которое стремится войти в соединение, действует пропорционально своему средству и своему количеству». Этот основной принцип, из которого исходил Бертоле, резко отличается от того, чему учил другой ученый, современник Бертоле, Т. Бергман (1735—1785), который принимал, что каждое тело действует только пропорционально своему средству, каково бы ни было его количество. Поэтому если на основание А будут действовать две кислоты В и С, причем средство первой больше, чем второй, то, по Бергману, как бы ни было мало количество кислоты В сравнительно с кислотой С первая сполна войдет в соединение и присоединит эквивалентное количество основания А. Если останется свободной еще некоторая доля основания А, то она образует соль с кислотой С; если нет, то последняя останется свободной, хотя бы количество ее было в несколько раз больше, чем В.

Принимая во внимание, что химическое действие пропорционально не только силе средства, но и количеству тела, Бертоле вводит понятие о химической массе.

«Так как взаимное насыщение кислот и щелочей является непосредственным действием их взаимного средства, то его должно рассматривать как и меру их средства, если принять во внимание обоюдные количества, которые необходимы, чтобы произвести это действие. Отсюда следует, что средство кислот к щелочам или щелочей к кислотам пропорционально их способности насыщения. Поэтому я утверждаю, что когда несколько кислот действуют на основание, то действие одной из них не превосходит действия других в такой мере, чтобы образовалось отдельное соединение, но каждая из кислот в реакции имеет свою долю,

которая определяется способностью насыщения и ее количеством. Это совокупное отношение я обозначаю наименованием химической массы».

Основываясь на этом, Бертоле установил известный закон двойных разложений.

Закон действия масс

§ 2. В 1867 г. норвежские ученые Гульдберг и Воге устанавливают закон действия масс, начало которого было положено Бертоле. Заслуга их заключается в том, что они дали ясную математическую формулировку закона, позволившую производить количественную проверку теоретического положения.

Точкой отправления их воззрений служит предположение, что результат химического процесса зависит не только от тех веществ, которые входят в новое химическое соединение, но и от других присутствующих при этом тел, которые они называют общим именем посторонних тел. Последние могут оказывать влияние, хотя бы в продолжение процесса они и не испытывали никакого химического изменения. Сюда относятся, например, растворители.

Химические силы, действующие между телами, зависят от температуры, давления, строения и относительных количеств.

Различают два рода сил: собственно химические, обуславливающие образование нового химического соединения, и второстепенные, действие которых приписывается посторонним телам.

Для изучения химических сил, по мнению Гульдберга и Воге, лучше всего годятся те химические процессы, в которых между силами существует равновесие, т. е. такие, где реакция одновременно идет по двум противоположным направлениям.

Особенно подробно они изучили реакции между растворимыми солями и нерастворимыми, например действие сернокалиевой соли на углекислый барий и обратно — углекислой щелочи на сернобариевую соль.

Общие положения, к которым привели эти опыты, формулированы так.

Когда два тела A и B превращаются в новые вещества A' и B' , то химическая сила, с которой A и B действуют друг на друга, измеряется количеством A' и B' , образовавшихся в единицу времени.

Химическая сила, с которой два тела A и B действуют друг на друга, равна произведению действующих масс этих тел, помноженному на коэффициенты сродства.

Под действующей массой вещества разумеется количество его, находящееся в единице объема той среды, в которой происходит реакция, иными словами, концентрация его.

Коэффициент сродства представляют некоторые величины, зависящие от природы обоих веществ и температуры.

Если A и B превращаются в A' и B' и обратно — A' и B' — в A и B , то равновесие установится, когда химические силы, действующие между A и B , будут равны силам между A' и B' .

Обозначим действующие массы для A и B через p и q , для A' и B' — через p' и q' , а коэффициент сродства первой пары тел — через k , второй — через k' . Равновесие выразится тогда:

$$k p q = k' p' q'. \quad (I)$$

При этом выражение kpq будет представлять количества А и В, превращающиеся в А' и В' в единицу времени, а $k'p'q'$ — соответствующую величину обратного действия.

Так выразится равновесие, если другие второстепенные силы в реакции не участвуют.

Тогда, определяя действующие массы p , q и p' , q' из опыта, можно найти отношение между коэффициентами сродства k и k' , и обратно, зная наперед эти коэффициенты, можно вычислить результат реакции. Пусть P , Q , P' и Q' будут абсолютные количества четырех тел А, В, А' и В' перед началом реакции; пусть x представляет число атомов А и В, которые превратились в А' и В'. Предполагая, что общий объем остается постоянным и равен v , будем иметь:

$$k \frac{(P-x)(Q-x)}{v^2} = k' \frac{(P'+x)(Q'+x)}{v^2}$$

Помножая все на v^2 , получим:

$$(P-x)(Q-x) = \frac{k'}{k} (P'+x)(Q'+x),$$

или:

$$\frac{(P-x)(Q-x)}{(P'+x)(Q'+x)} = \frac{k'}{k} = K. \quad (II)$$

Таково математическое выражение закона действия масс.

Кинетический вывод закона действия масс

§ 3. Положим, что в однородной среде происходит какая-либо реакция согласно уравнению:



Реагирующие вещества могут быть или газообразны или жидки. Для получения реакции между А и В необходимо, чтобы молекулы тела А сталкивались с молекулами В. Не каждое такое столкновение влечет, конечно, за собой реакцию между А и В; но во всяком случае чем больше будет происходить столкновений, тем большее число молекул А и В вступит в химическое взаимодействие между собой. При большом числе столкновений только некоторая, при данных внешних условиях, вполне определенная часть молекул А и В будет превращаться в С и D. Следовательно, превращение это (при прочих равных условиях) будет пропорционально числу столкновений молекул А и В, а это последнее, в свою очередь, пропорционально концентрации тела А, так и тела В, т. е. пропорционально произведению их концентраций. Поэтому скорость реакции (иными словами, количество веществ, превратившихся в единицу времени):

$$v = kc_1c_2, \quad (IV)$$

где c_1 и c_2 — концентрации тел А и В, т. е. число молей А и В в 1 л, а k — постоянная для данной реакции величина, называемая коэф-

фициентом скорости. Повторяя все сказанное по отношению к телам С и D, получим:

$$v_1 = k_1 c' c'', \quad (V)$$

где v_1 — скорость превращения С и D в А и В, c' и c'' — концентрации тел С и D, а k_1 — коэффициент скорости реакции для этих тел.

При обратимых реакциях (например, для диссоциации газообразных тел, при этерификации и т. п., о чем см. ниже) ни v , ни v_1 нельзя наблюдать в отдельности; при прямом измерении мы всегда имеем дело только с разностью этих двух скоростей, так как в каждый момент идут прямо противоположные превращения, а равновесие наступает не тогда, когда всякое превращение прекращается, а когда скорости двух противоположных реакций равны, следовательно:

$$v - v_1 = 0.$$

Отсюда:

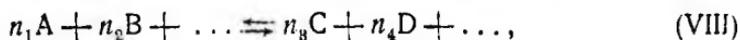
$$k c_1 c_2 = k_1 c' c'', \quad (VI)$$

или:

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c' \cdot c''} = \frac{k_1}{k} = K, \quad (VII)$$

где K — константа (постоянная) равновесия. Она, как показывает уравнение (VII), равна отношению коэффициентов скоростей реакций, идущих в противоположных направлениях.

Когда А, В, С, D и т. п. вступают в реакцию в количестве не одной молекулы, а нескольких, т. е. уравнение реакции:



где n_1, n_2, n_3, n_4 показывают число молекул тел, вступающих в реакцию (эти числа в большинстве случаев не превышают 3), то скорость реакции между А и В будет пропорциональна числу столкновений всех необходимых для реакции молекул. Только теперь должно столкнуться одновременно n_1 молекул А и n_2 молекул В.

Если число столкновений двух разнородных молекул А и В пропорционально произведению их концентраций ($c_1 \cdot c_2$), то число столкновений двух молекул одного и того же тела А пропорционально квадрату или концентрации ($c_1 \cdot c_1 = c_1^2$). Число же столкновений n_1 молекул одного и того же тела будет пропорционально n_1 -й степени концентрации рассматриваемого тела ($c_1 \cdot c_1 \cdot c_1 \dots = c_1^{n_1}$).

Таким же образом находим, что число столкновений n_1 молекул тел А и n_2 молекул тела В будет пропорционально произведению

$$c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2}$$

Поэтому скорость реакции между А и В будет:

$$v = k_1 c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2}. \quad (IX)$$

Скорость же реакции между n_3 молекулами С и n_4 молекулами D:

$$v_1 = k_1 c_3^{n_3} \cdot c_4^{n_4}. \quad (X)$$

Для общей скорости V , равной разности v и v_1 , имеем:

$$V = v - v_1 = kc_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \dots - k_1 c_3^{n_3} \cdot c_4^{n_4} \dots \quad (\text{XI})$$

При наступлении равновесия $v - v_1 = 0$, откуда:

$$\frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2}}{c_3^{n_3} \cdot c_4^{n_4}} \dots = \frac{k_1}{k} \quad (\text{XII})$$

Так выводится закон действия масс на основании кинетической теории.

Теперь же перейдем к рассмотрению приложения указанного закона к явлениям химического равновесия.

Открытие явлений диссоциации

§ 4. При определении плотности паров таких тел, как хлористый аммоний, пятихлористый фосфор, иодистый фосфор, было найдено, что плотности не таковы, какими они должны быть по закону Авогадро, а вдвое меньше; так, плотность пара хлористого аммония D равна 13,37, тогда как, судя по молекулярному весу (NH_4Cl), D должна быть равна $\frac{53,5}{2} = 26,75$.

Точно такой же для пятихлористого фосфора PCl_5 $D = 51,9$, т. е. наполовину меньше нормальной.

Эти и другие факты приводились противниками гипотезы Авогадро, как в корне ее подрывающие. Но одному из них, а именно Сен-Клер Девилью, мы обязаны открытием явления диссоциации, имеющей место при всех подобного рода отступлениях.

В 1859 г. Сен-Клер Девиль показал, что при температуре выше 1000° вода разлагается на водород и кислород, которые при более низкой температуре вновь соединяются и дают воду.

Такого рода разложение тел (от действия тепла), при котором получают продукты, способные при соединении вновь давать первоначальное тело, называется диссоциацией тела.

Подвергаться диссоциации способны не только твердые тела, но и жидкие и газообразные; хлористый аммоний NH_4Cl при переходе в пар диссоциирует на NH_3 и HCl ;



Пятихлористый фосфор распадается на треххлористый фосфор и хлор:



Таким образом, в парах не существует частиц состава NH_4Cl , а так называемые пары хлористого аммония представляют смесь паров аммиака и хлористого водорода; точно так же при испарении пятихлористого фосфора получается смесь паров треххлористого фосфора и хлора.

Заставляя диффундировать пары хлористого аммония через пористую перегородку, можно доказать, что они представляют смесь NH_3 и HCl .

Если же это так, то плотность их должна быть как раз вдвое больше нормальной.

В самом деле, представим себе, что мы имеем пары хлористого аммония в неразложившемся состоянии и, следовательно, имеющие «нормальную» (т. е. ту, которая следует по закону Авогадро) плотность; число частиц в 1 л при этом условии обозначим через x . Так как при диссоциации каждая частица распадается на 2, то из x частиц образуется $2x$, и они, согласно закону Авогадро, займут при том же давлении 2 л. Следовательно, то же самое весовое количество хлористого аммония займет вдвое больший объем, т. е. плотность уменьшится вдвое.

Таким образом, явление диссоциации дало новое доказательство справедливости закона Авогадро.

Такие твердые тела, как хлористый аммоний, пятихлористый фосфор и т. д., уже при самом переходе в пар (при обыкновенных условиях) диссоциируют, и в газообразном состоянии находятся только продукты диссоциации. Для большинства же тел наблюдается иное: при температуре кипения молекулы переходят в пар, не диссоциируя; при повышении же температуры начинается диссоциация, причем диссоциация газов никогда не происходит сразу при определенной температуре. С повышением же температуры количество диссоциированных частиц постепенно увеличивается, например при $26,7^\circ\text{C}$ диссоциировано 20% азотноватого ангидрида. Если мы будем поддерживать эту температуру, то диссоциация остановится на этой степени. При повышении же температуры до 40°C количество диссоциированных частиц повысится до 30% , при 50°C оно будет равно 40% , а при 60°C оно достигнет 52% , и только при 154° диссоциация достигнет 100% .

Диссоциация газообразных тел

§ 5. О степени диссоциации газообразных тел мы можем судить, измеряя их плотность: чем больше диссоциированных частиц находится в газе, тем плотность его меньше.

Степень диссоциации газа (или относительное число разложившихся частиц) может быть определена на основании закона Авогадро.

Зная плотность недиссоциированного газа D (по отношению к воздуху) и измеряя плотность смеси данного газа и его продуктов диссоциации, мы можем вычислить процентное отношение составных частиц смеси.

Обозначим плотность недиссоциированного газа через D , плотность его продуктов диссоциации будет равна $\frac{D}{n}$ (в том случае, когда каждая частица его распадается на n частиц), наблюдаемая плотность смеси — d .

Обозначим число частиц газа вначале через 100, а через x — число частиц, распавшихся при температуре t , тогда число частиц будет равно:

$(100 - x)$ — частиц недиссоциированного газа и $n \cdot x$ — частиц продуктов диссоциации, или же: $100 - x + nx = 100 + (n - 1)x$ всех частиц.

Так как по закону Авогадро объемы, занимаемые газами (при одинаковых температурах и давлении), пропорциональны числу частиц, то:

$$100 : [100 + (n-1) \cdot x] = \frac{1}{D} : \frac{1}{d},$$

или:

$$\frac{100 + (n-1) \cdot x}{D} = \frac{100}{d}$$

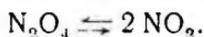
отсюда:

$$(n-1)x = 100D \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{D} \right) = \frac{100(D-d)}{d}.$$

Если $n=2$, т. е. частицы газа распадаются на две, как это имеем для N_2O_4 , C_3H_8 и многих других тел, то получаем:

$$x = \frac{100(D-d)}{d}.$$

§ 6. Диссоциация азотноватого ангидрида была исследована многими учеными для проверки закона действия масс. Известно, что азотноватый ангидрид уже при низких температурах распадается по уравнению:



Согласно закону Гильдберга и Воеге, имеем:

$$c_2^2 = Kc_1, \quad (\text{XIII})$$

где c_1 — концентрация N_2O_4 , c_2 — NO_2 .

Вместо концентрации можно взять пропорциональные им парциальные давления и тогда получим:

$$p_2^2 = K_p p.$$

Не следует думать, что здесь произведена простая замена числового значения концентрации на числовые значения парциальных давлений, а постоянная K_p имеет прежнее значение.

По уравнению Клапейрона:

$$pv = nRT,$$

где n — число молей в объеме v , получаем:

$$p_1 = \frac{n_1}{v} RT = c_1 RT; \quad p_2 = \frac{n_2}{v} RT = c_2 RT; \quad c_1 = \frac{p_1}{RT}; \quad c_2 = \frac{p_2}{RT}.$$

Заменяя в уравнении (XIII) c через p , получаем:

$$(p_2 RT)^2 = K_c p_1 RT,$$

откуда:

$$\frac{p_2^2}{p_1} = K_c RT = K_p. \quad (\text{XIV})$$

Константу, стоящую в уравнении, выражающем равновесие через концентрации, обыкновенно обозначают значком K_c в отличие от константы K_p , выражающей равновесие через парциальные давления.

Если молекула газа распадается на 2 другие молекулы, то:

$$K_p = K_c RT;$$

если бы она распалась на 3 молекулы, то между K_p и K_c имело бы место соотношение:

$$K_p = K_c (RT)^2.$$

В общем случае имеем:

$$K_p = K_c (RT)^{n-1},$$

где n — число новых молекул, образующихся из одной молекулы газа, подвергающегося термической диссоциации.

По закону Дальтона общее давление смеси газов равно сумме их парциальных давлений. Если первоначальная концентрация N_2O_4 равнялась 1, а равновесие установилось, когда x молей N_2O_4 распалось на $2x$ молей NO_2 , то число неразложившихся молей N_2O_4 равно $(1 - x)$. При этом парциальное давление для NO_2 $p_2 = 2xP$, парциальное же давление для N_2O_4 $p_1 = (1 - x)P$, если P обозначает первоначальное давление N_2O_4 . Уравнение равновесия:

$$4x^2P^2 = K_p (1 - x)P,$$

или

$$\frac{Px^2}{(1 - x)} = \frac{K_p}{4}. \quad (XV)$$

Зависимость степени диссоциации от концентрации газов

§ 7. Для N_2O_4 плотность D (по отношению к воздуху) соответственно его формуле должна быть равна 3,18, а между тем уже при температуре кипения (22°) она несколько меньше и постепенно уменьшается с температурой, как показывает следующая таблица:

Т а б л и ц а 32

Температура	Удельный вес (по отношению к воздуху).	Процент диссоциации x	Приращение на $1^\circ C$
26,5	2,65	19,96	—
35,4	2,54	25,65	0,65
39,8	2,46	29,23	0,81
49,6	2,27	40,0	1,10
60,2	2,08	52,84	1,21
70,0	1,92	65,67	1,30
80,6	1,80	76,61	0,88
90,0	1,72	84,83	0,44
100,1	1,68	89,23	0,31
111,3	1,65	92,65	0,35
121,1	1,62	96,23	0,18
135,0	1,60	98,69	—
154,0	1,60	100,00	—

Третий столбец таблицы вычислен по формуле:

$$x = 100 \frac{3,18 - d}{d}. \quad (\text{XVI})$$

Как видно из таблицы, среднее приращение диссоциации на 1°C сперва увеличивается. Затем оно достигает максимума, когда процент делается равным 50, а потом убывает все более и более, пока диссоциация при 150° не достигает предела, т. е. все частицы не окажутся диссоциированными.

Такой же ход уменьшения плотности паров с повышением температуры наблюдается для многих тел, например для бромистого амилена, хлористого натрия и др.

Вставляя величину x в уравнение (XV), получим:

$$\frac{p(3,18 - d)^2}{2d - 3,18} = K. \quad (\text{XVII})$$

В таблице 33 вычислены для некоторых значений p и $\Delta = 3,18 - d$ логарифмы постоянной.

Т а б л и ц а 33

Температура	Δ	p	$\lg K$
21,7°	2,144	59,7	1,76
22,3°	2,318	117,6	1,73
21,7°	2,486	230,6	1,79
21,3°	2,589	327,1	1,75
21,0°	2,700	617,6	1,75

Уравнение $\frac{x^2 p}{1-x} = \frac{K}{4}$ непосредственно показывает, что здесь, как и вообще при подобных процессах, степень диссоциации находится в зависимости от давления, т. е. от концентрации газов. Здесь и не может быть иначе, так как число молекул во время реакции удваивается.

Для того чтобы K оставалось постоянным при возрастании давления, x очевидно должно уменьшиться, т. е. разложение должно идти в обратную сторону.

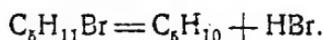
Присутствие постороннего газа, химически не действующего, не оказывает влияния на степень диссоциации до тех пор, пока с прибавлением его не связано увеличение объема. Если же при этом последует увеличение объема, то оно связывается с уменьшением давления, и диссоциация увеличивается.

Почему диссоциация не наступает сразу при определенной температуре

§ 8. Как объяснить то, что, начинаясь при $26,5^\circ$ (для азотноватого ангидрида), диссоциация заканчивается только при 150°C .

Ответ на это дает кинетическая теория газов, согласно которой энергия движения газовых частиц неодинакова; кроме того, она про-

порциональна абсолютной температуре; энергия молекулярного движения (т. е. движения атомов, составляющих частицу) тоже пропорциональна абсолютной температуре. Отсюда следует, что температура газа, нами измеряемая, является лишь некоторой средней температурой всех частиц, от которых температуры отдельных частиц могут довольно сильно отличаться. Согласно кинетической теории, явления диссоциации можно изобразить в следующем виде: представим себе, что мы имеем некоторый объем (например 1 л), наполненный парами бромистого амилена при 150°. Каждая частица бромистого амилена, состоящая из 17 атомов, будет двигаться как одно целое по прямому направлению до тех пор, пока не встретится с подобной себе, от которой отталкивается, ударяется о стенки сосуда и т. д. Живая сила такого поступательного движения частицы будет пропорциональна абсолютной температуре. Кроме того, внутри молекулы совершается движение атомов относительно друг друга, и живая сила этого внутримолекулярного движения тоже пропорциональна абсолютной температуре: чем выше последняя, тем быстрее движутся атомы относительно друг друга. Если температура будет достаточно высокая, то движение атомов будет настолько велико, что преодолет силу взаимного притяжения, они разлетятся и образуют более простые группы; из частицы бромистого амилена в 17 атомов образуются две частицы: одна частица амилена в 15 атомов, а другая частица бромистого водорода в 2 атома:



С этой точки зрения мы видим, что для молекулы каждого тела существует определенная температура, ниже которой молекула может существовать, выше же она распадается на более простые группы.

Когда мы имеем какой-нибудь газ при какой-нибудь температуре, например азотноватый ангидрид при 27° С, то среди частиц его некоторые обладают температурой много высшей, например выше 60° и даже 100° С, но зато будут находиться частицы, обладающие температурой ниже 0°. Частицы с наиболее высокой температурой, т. е. такие, в которых движение атомов относительно друг друга будет велико, будут диссоциировать. Все частицы азотноватого ангидрида, обладающие температурой выше 60°, будут диссоциированы. Таких частиц, как показывает таблица 32, будет 20%.

Как определить температуру диссоциации, т. е. ту температуру, выше которой частица газа не может существовать недиссоциированной? Температуру диссоциации определяют по температуре, при которой процент диссоциации равен 50, ибо при ней 50% частиц находятся недиссоциированными, так как они не достигли температуры диссоциации, а 50% частиц диссоциированы, ибо температура их выше температуры диссоциации.

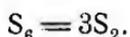
О плотности пара, серы и галондов

§ 9. Если верно изложенное воззрение на явление диссоциации, можно думать, что при достаточно сильном нагревании атомное (или внутримолекулярное) движение в частицах простых тел, например серы,

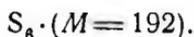
фосфора, иода, брома и т. п., делается настолько велико, что молекулы распадутся на молекулы более простого состава или даже на атомы, которые будут двигаться самостоятельно.

Подобного рода выводы нашли себе подтверждение как в фактах, уже давно известных, так и в опытах Виктора Майера и Крафтса, произведших в 1880 г. определение плотности пара, иода, брома и хлора при высоких температурах.

Еще Дюма нашел, что плотность паров серы при 500° по отношению к воздуху $D=6,6$, откуда выводится молекулярный вес, равный 192, т. е. S_8 . При температуре же в 800° $D=2,2$ согласно определению, произведенному Девилем и Тростом, и молекула серы при этой температуре — S_2 , следовательно, молекула серы S_8 с повышением температуры диссоциирует на молекулы S_2 :



Последующие исследования показали, что пары серы при 250° и при низком давлении состоят из молекул S_8 , как показывает удельный вес (по отношению к водороду), равный $D=128$. Удельный вес паров серы при 450° и выше (до 700°) близок к 96, на основании чего полагали, что при этих температурах молекула серы состоит из 6 атомов:



При повышении же температуры выше 800° пары серы состоят из молекул S_2 .

Но вопрос, происходит ли распадение молекул S_8 сразу на $4S_2$ ($S_8 \rightleftharpoons 4S_2$) или же при этом образуются промежуточные молекулы S_6 и S_4 , не вполне решен.

Если пары серы нагреть до 2000° , то молекула серы диссоциирует на отдельные атомы:

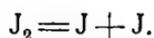


В 1880 г. В. Майер и Крафтс определили плотность пара галоидов (хлора, иода) и показали, что с повышением температуры она убывает: при 448° $D=8,74$, согласно молекуле $J_2=254$, при более высокой температуре она постепенно убывает, как показывает таблица 34, и при 1468° D делается равной 5,06.

Таблица 34

Температура	D	Процент диссоциации	Средний прирост процента разложения на 100°
418°	8,74	—	—
855°	8,07	8,6	6,9
940°	7,65	14,5	10,2
1043°	7,01	25,0	11,0
1275°	5,82	50,5	13,7
1390°	5,27	66,2	8,8
1468°	5,06	73,1	—

Наиболее вероятное объяснение причины этого явления заключается в том, что частица иода J_2 при более высокой температуре диссоциирует на отдельные атомы J :



Числа третьего столбца вычислялись по формуле:

$$x = 100 \frac{8,76 - d}{d}.$$

На основании этой таблицы можно сказать, согласно § 7, что температура диссоциации молекул иода около 1270° , ниже этой температуры существуют молекулы J_2 , выше же только отдельные атомы J .

Майер и Крафтс нашли следующие плотности газа при давлениях паров иода 0,1, 0,2, 0,3, и 0,4 атм. и данной температуре (по отношению к воздуху при том же давлении и температуре):

Таблица 35

Температура	$p = 0,1$	$p = 0,2$	$p = 0,3$	$p = 0,4$
680°	8,8	8,8	8,8	8,8
800°	7,42	7,8	8,21	8,52
900°	6,58	7,22	7,45	7,78
1000°	5,95	6,72	6,83	7,15
1100°	5,40	6,00	6,24	6,44
1200°	4,92	6,36	5,62	5,82
1300°	4,6	4,82	5,02	5,26
1400°	4,5	4,54	4,73	5,0
1500°	4,48	4,52	4,61	—

Плотность 8,8 отвечает молекулярному весу $J_2 = 254$, а плотность 4,4 — полному распадению на атомы $J = 127$. При температурах между 350 и 690° не происходит заметной диссоциации, при 800° — даже при самом незначительном давлении — уже около 30% молекул диссоциированы, при более высоких давлениях всего только 21,14 и 7%. При повышении температуры диссоциация быстро увеличивается: до 1200° увеличение степени диссоциации приблизительно равно 15% при росте температуры на 100° . При еще более высокой температуре остается мало молекул, которые еще могут диссоциировать, степень диссоциации медленно растет с температурой, и около $1600^\circ C$ получается диссоциация почти полная.

Из таблицы видно, что степень диссоциации молекул J_2 (равно как и N_2O_4) при данной температуре находится в зависимости от давления: чем ниже последнее, тем больше степень диссоциации. И здесь (как и при N_2O_4) это стоит в связи с тем, что при диссоциации ($J_2 \rightleftharpoons J + J$) объем газа увеличивается.

Молекулы брома при высокой температуре тоже диссоциируют на отдельные атомы, только степень диссоциации его меньше таковой для

нода при одинаковой температуре: при 900° она неизменна, при 1200° она достигает 40% , около 1450° С она около 75% при атмосферном давлении.

Исследования Лангмюра

§ 10. Исследования Лангмюра показали, что при высокой температуре, получаемой в вольтовой дуге между вольфрамовыми электродами, молекулы водорода распадаются на атомы ($H_2 \rightleftharpoons H + H$), причем степень диссоциации растет с температурой: при 2000° (по абсолютной шкале) степень диссоциации равна 0,001, при 3000° — 0,09%, при 3200° — 0,154, при 3600° — 0,361, при 4000° — 0,625, при 5000° — 0,946, так что при 5000° около 95% частиц водорода распадаются на свободные атомы. При этом поглощается на каждые 2 г водорода около 105 б. кал. Такое же громадное количество теплоты выделяется при соединении атомов водорода в молекулы.

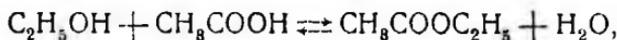
Этим воспользовался И. Лангмюр для устройства паяльной горелки, работающей на атомарном водороде. Температура пламени такой горелки превышает 4000° (в ней плавится вольфрам 2600°). Ввиду того что накаливаемые части находятся в водородной среде, восстанавливающей окислы металлов, сплавление последних происходит очень быстро.

ПОДВИЖНОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНОРОДНОЙ ЖИДКОЙ СРЕДЕ

Этерификация

§ 11. Наиболее изученный предмет приложения закона действия масс к однородным жидким системам представляет исследование (еще в 1862—1863 гг.) М. Бертелло и Пеан С. Жиллем образования сложных эфиров (этерификация).

Если смешать этиловый спирт и уксусную кислоту при обыкновенной температуре, то начинается образование уксусно-этилового эфира по уравнению:



которое не доходит до конца, а останавливается на известном пределе, ибо образующаяся во время реакции вода разлагает эфир.

При 100° при нагревании в запаянной трубке равновесие наступает уже через несколько часов. Предел, при котором наступило равновесие, определяют, титруя количество кислоты, оставшееся свободным.

Если смешано 1 моль спирта с 1 молем кислоты, объем смеси = v , а x обозначает количество кислоты (и спирта), превратившееся в эфир и воду, то:

$$\frac{1-x}{v} \quad \text{и} \quad \frac{1-x}{v}$$

будут равны концентрации кислоты и алкоголя при равновесии, а

$$\frac{x}{v} \text{ и } \frac{x}{v}$$

концентрации образовавшихся эфира и воды.

Тогда по закону Гульдберга и Воге:

$$k_1 \frac{(1-x)}{v} \cdot \frac{(1-x)}{v} = k_2 \frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}, \quad (\text{XVIII})$$

или:

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (\text{XIX})$$

Многочисленными опытами было установлено, что равновесие наступает, когда $\frac{2}{3}$ уксусной кислоты превратятся в эфир, т. е. $x = \frac{2}{3}$, откуда постоянная равновесия: $K = 4$.

Таким образом, в смеси, содержащей эквимолекулярные количества уксусной кислоты и спирта, образование уксусного эфира происходит вчетверо скорее, чем разложение эфира на кислоту и спирт при действии воды на уксуснокислый эфир.

Если смешаны не эквивалентные количества кислоты и спирта, а 1 моль кислоты, m молей спирта и n — воды, то уравнение равновесия будет:

$$k_1 \frac{(1-x) \cdot (m-x)}{v^2} = k_2 \frac{x(n+x)}{v^2}, \quad (\text{XX})$$

и, зная, что $\frac{k_1}{k_2} = 4$, получим:

$$\frac{x(n+x)}{(1-x)(m-x)} = 4, \quad (\text{XXI})$$

отсюда:

$$x = \frac{1}{6} [4(m+1) + n - \sqrt{16(m^2 - m + 1) + 8n(m+1) + n^2}]. \quad (\text{XXII})$$

Если воды при начале опыта не прибавлено, т. е. $n = 0$,

$$x = \frac{2}{3} (m+1 - \sqrt{m^2 - m + 1}). \quad (\text{XXIII})$$

В следующей таблице представлены результаты опытов наряду с вычислениями, произведенными Вант-Гоффом.

Таблица 36

Количество спирта m	Количество эфира		Количество спирта m	Количество эфира	
	найдено	вычислено		найдено	вычислено
0,05	0,05	0,049	0,67	0,519	0,528
0,08	0,078	0,078	1,0	0,655	0,667
0,18	0,171	0,171	1,5	0,819	0,785
0,33	0,293	0,311	2,0	0,858	0,845
0,50	0,414	0,423	8,0	0,966	0,945

Если $m=1$ (т. е. взяты эквимолекулярные количества спирта и кислоты), а количество воды прибавленной будет изменяться, то:

$$x = \frac{1}{6} [8 + n - \sqrt{16(1+m) + n^2}]. \quad (\text{XXIV})$$

n	(x найт.)	(x выч.)
0,5	0,614	0,596
1	0,547	0,542
2	0,458	0,465

Из приведенных цифр следует, что количество эфира увеличивается с возрастанием количества спирта, и если 8 молекул спирта смешать с одной молекулой кислоты, то уже почти все количество кислоты превратится в эфир.

Исследования над реакцией образования сложных эфиров

§ 12. Н. А. Меншуткин произвел многочисленные исследования над реакцией образования сложных эфиров и показал, что предел этерификации зависит как от строения спирта, так (в меньшей степени) и кислоты.

Опыты эти производились таким образом; смесь эквивалентных количеств спирта и кислоты в запаянных трубочках находилась в термостате при определенной температуре. Через определенные промежутки времени вынимают одну из трубочек и титрованием определяют количество оставшейся свободной кислоты. По исчезнувшему количеству кислоты судят о количестве образовавшегося эфира. Температура имеет громадное влияние на время движения предела: при обыкновенной температуре нужны годы, чтобы реакция достигла предела, тогда как при высокой температуре последнее достигается через несколько часов. Так,

Таблица 37

	Предел (т. е. процент спирта, превратившегося в эфир)
Первичные спирты	
Метиловый	69,59
Этиловый	66,59
Пропиловый	66,85
Аллиловый	59,41
Бензиловый	60,75
Вторичные спирты	
Диметилкарбинол C_3H_7OH	60,52
Этилметилкарбинол C_4H_9OH	59,28
Диэтилкарбинол $C_5H_{11}OH$	58,66
Третичные спирты	
Триметилкарбинол C_4H_9OH	6,59
Этилдиметилкарбинол $C_5H_{11}OH$	2,53

при взаимодействии этилового спирта и уксусной кислоты при обыкновенной температуре через 368 дней образовалось 55⁰/₀ эфира, при 100° через 32 часа — 55,7⁰/₀, а при 150° через 24 часа реакция дошла до предела, т. е. образовалось 66⁰/₀ эфира.

Влияние изомерии спиртов на предел этерификации можно видеть из таблицы 37.

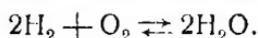
Термодинамический вывод закона действия масс для равновесия газообразной однородной системы

§ 13. Для определения направления реакции, как было указано выше, нужно измерить не всю энергию, а только изменение свободной энергии.

Вант-Гофф вывел уравнение изотермы, позволяющее на основании константы равновесия (K) вычислить значение свободной энергии (A) реакций, происходивших в газообразном состоянии и в разведенных растворах, и вместе с тем показал, что закон действия масс (Гульдберга и Воге) (§ 11) может быть выведен на основании второго закона термодинамики.

Как показано выше, согласно второму закону термодинамики, наивысшее значение для работы, совершаемой химической реакцией, получается, когда работа, совершаемая для преодоления внешних препятствий, производится обратимым процессом, причем величина работы не зависит от пути (будет одна и та же, каким бы путем она ни была произведена), лишь бы только последний был обратимым. Поэтому для того, чтобы вычислить эту работу, для каждой реакции достаточно представить себе какой-либо один обратимый процесс, хотя бы его и невозможно было произвести экспериментальным путем. Полная обратимость процесса может быть достигнута только тогда, когда в каждый момент во время совершения реакции внешние силы, которые нужно преодолеть, равны химическим силам, вызывающим реакцию.

§ 14. Покажем, как Вант-Гофф вывел соотношение между константой равновесия и максимальной работой, совершаемой при реакции между газами, например при соединении водорода и кислорода в воду:



Пусть в сосуде заключаются при температуре T водород, кислород и водяные пары при концентрации c_{H_2} , c_{O_2} и $c_{\text{H}_2\text{O}}$. Величина концентрации показывает отношение числа молей к объему, иными словами, число молей в единице объема. Водяной пар, кислород и водород при названных концентрациях находятся в равновесии. В сосуде находятся три стенки, причем одна из них проницаемая только для H_2 , другая для O_2 и третья для H_2O .

Нужно отметить, что, как показывают опыты, такие полупроницаемые стенки, которые оказывают избирательную способность пропускать газы, существуют в действительности; так, например, платина и палладий при высоких температурах проницаемы для водорода, но непроницаемы для кислорода и других газов. Если же не известно таких стенок, которые проницаемы только для O_2 или H_2O , то быть может

в будущем такие стенки найдутся; во всяком случае предположение о невозможности таких стенок для разбираемого нами вопроса не может встретить принципиальных возражений.

Представим себе, что кроме сосуда I (рис. 41), в котором находятся H_2 , O_2 и H_2O (пар) в состоянии равновесия, с ними соприкасаются еще три сосуда, практически бесконечно большей емкости, в коих находятся O_2 , H_2 , H_2O произвольной концентрации c'_{O_2} , c'_{H_2} и c'_{H_2O} . Температура во всех сосудах равна T . Объем сосудов настолько значителен, что удаление или прибавление одного или двух молей газа не производит заметного изменения концентрации, другими словами, удаление (и прибавление) происходит при постоянном давлении.

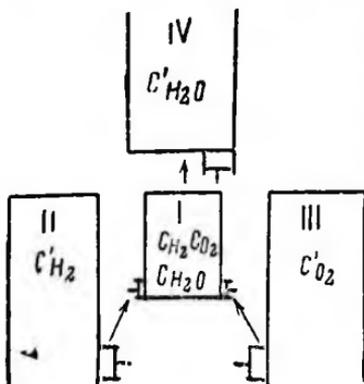


Рис. 41. Ящик равновесия Вант-Гоффа.

Представим себе, что одновременно происходят следующие процессы:

1. Из сосуда II через полупроницаемую стенку в сосуд I изотермически и обратимым путем переходят 2 моля водорода. При этом давление газа изменяется от p' (давление газа в сосуде II) до p (в сосуде I) и максимальная работа A_1 :

$$A_1 = \int_p^{p'} v \cdot dp = 2 \int_p^{p'} RT \frac{dp}{p} = 2RT \ln \frac{p'}{p} = 2RT \ln \frac{c'_{H_2}}{c_{H_2}},$$

где c'_{H_2} — концентрация, а p' — пропорциональное ей давление в сосуде II, а c_{H_2} и p — в сосуде I.

2. Из сосуда III таким же путем переходит в сосуд II моль кислорода. Совершаемая при этом максимальная работа

$$A_2 = RT \ln \frac{c'_{O_2}}{c_{O_2}}. \quad (XXV)$$

Таким образом, максимальная работа при введении двух молей водорода и 1 моля кислорода равна:

$$A_1 + A_2 = 2RT \ln \frac{c'_{H_2}}{c_{H_2}} + RT \ln \frac{c'_{O_2}}{c_{O_2}}, \quad (XXVI)$$

где c_{H_2} и c_{O_2} — конечные концентрации, а c'_{H_2} и c'_{O_2} — начальные. Пусть теперь два моля водорода (c_{H_2}) и один моль кислорода (c_{O_2}) соединяются в водяной пар (концентрации c_{H_2O}). Концентрация c_{H_2O} выбрана такая, что пар при этой концентрации находится в равновесии с водородом концентрации c_{H_2} и кислородом концентрации c_{O_2} . Подобного рода концентрация всегда возможна, так как, согласно вышеуказанному, система находится в равновесии.

Для водяного пара, если только температура не очень высока, концентрации c_{H_2} и c_{O_2} несоединившихся компонентов очень малы срав-

нительно с концентрацией водяного пара, находящегося с ним в равновесии. Образование воды при этих условиях равновесия идет без совершения работы; оно не соединено ни с затратой, ни с выделением работы, подобно тому, как движение шара, катящегося без трения по плоскости.

3. Как только два моля водорода и один моль кислорода вступят в сосуд I, они соединятся и образуют два моля водяных паров, и для того, чтобы равновесие в сосуде I не нарушилось, два моля образовавшихся водяных паров удаляются изотермически и обратимым путем из сосуда I в сосуд IV с произвольной концентрацией $c_{\text{H}_2\text{O}}$. При этом совершаемая максимальная работа:

$$A_3 = 2RT \ln \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{c'_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (\text{XXVII})$$

Результат всех этих процессов следующий: из двух молей H_2 и одного моля O_2 при произвольной концентрации образовалось два моля водяных паров.

Так как при этом все процессы происходят строго обратимым путем, то работа, совершаемая при этом и равная:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 = 2RT \ln \frac{c'_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}_2}} + RT \ln \frac{c'_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2}} + 2RT \ln \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{c'_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (\text{XXVIII})$$

представляет максимальную работу, иными словами, свободную энергию реакции соединения H_2 и O_2 в воду при температуре T к данным концентрациям, могущую служить мерой сродства между водородом и кислородом.

Сделав возможные сокращения в уравнении (XXVIII), получаем:

$$A = RT \ln \frac{(c_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(c_{\text{H}_2})^2 \cdot c_{\text{O}_2}} - RT \ln \frac{(c'_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(c'_{\text{H}_2})^2 \cdot c'_{\text{O}_2}},$$

но:

$$\frac{(c_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(c_{\text{H}_2})^2 \cdot c_{\text{O}_2}} = K,$$

откуда:

$$A = RT \ln K - RT \ln \frac{(c'_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(c'_{\text{H}_2})^2 \cdot c'_{\text{O}_2}}. \quad (\text{XXIX})$$

Из уравнения (XXIX) ясно, что величина максимальной работы A зависит от того, насколько далеко произвольно выбранные концентрации c'_{H_2} , c'_{O_2} и $c'_{\text{H}_2\text{O}}$ отличаются от концентраций, соответствующих равновесию. Если названные концентрации равны концентрациям при равновесии, максимальная работа $A=0$, и мы получаем:

$$RT \ln K = RT \ln \frac{(c'_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(c'_{\text{H}_2})^2 \cdot c'_{\text{O}_2}},$$

откуда:

$$K = \frac{(c'_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(c'_{\text{H}_2})^2 \cdot c'_{\text{O}_2}},$$

По предложению Нернста, уравнение (XXIX) называют уравнением изотермы.

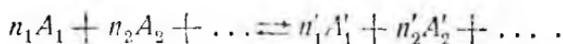
Таким образом, сродство водорода к кислороду, проявляемое при соединении этих газов в воду, может быть измерено величиной:

$$A = RT \ln K - RT \ln \frac{(c'_{\text{H}_2\text{O}})^2}{(c'_{\text{H}_2})^2 \cdot c'_{\text{O}_2}} \quad (\text{XXX})$$

Оно может быть вычислено для какой угодно концентрации c , если только известна константа равновесия K или константа диссоциации при данной температуре T .

То же получаем для всех реакций между газами, приближающимися к идеальным.

Напишем общее уравнение реакции, ограниченное пределом:



Если обозначим через $c_1 c_2 \dots c'_1 c'_2$ концентрации тел $A_1, A_2 \dots A'_1 A'_2 \dots$ (число грамм-молекул в единице объема), установившееся после того, как наступило химическое равновесие, то на основании закона действия масс для газообразной среды или разведенных растворов имеем:

$$K = \frac{c_1^{n'_1} \cdot c_2^{n'_2} \cdot \dots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot \dots},$$

где K — константа (постоянная равновесия) — величина для данной температуры определенная.

Общая формула для A принимает, как легко видеть, такую форму:

$$\begin{aligned} A &= RT \ln K - RT \ln \frac{c_1^{n'_1} \cdot c_2^{n'_2} \cdot \dots}{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot \dots} \dots = \\ &= RT \ln K - RT \sum \ln c^n, \end{aligned} \quad (\text{XXXI})$$

где c_1, c_2, c_3 — концентрации газов, а n_1, n_2 — числа, показывающие, сколько молей каждого газа участвует в реакции.

При суммировании логарифмов образующиеся соединения принимаются как положительные, а исчезающие — как отрицательные; таким же образом при вычислении константы равновесия

$$K = \frac{c_1^{n_1} \cdot c_2^{n_2} \cdot \dots}{c_3^{n_3} \cdot c_4^{n_4} \cdot \dots} \quad (\text{XXXII})$$

образующиеся соединения находятся в числителе, а исчезающие в знаменателе. Вместо концентрации газа c можно принять также его парциальное давление ($p = c \cdot RT$). Величина A вследствие такой замены c через p не изменяется, для K же получаем иную величину, если

реакция сопровождается изменением числа молекул, как, например, при образовании воды, где из трех молекул получаются две (см. выше § 13).

Если концентрации c как образующихся, так и исчезающих газов равны 1, то из уравнения (XXXII) имеем:

$$A = RT \ln K.$$

Таким образом, логарифм константы равновесия пропорционален свободной энергии, выделяющейся при образовании 1 единицы соединения.

Уравнение (XXXII) может служить для вычисления свободной энергии соединения газов, например свободная энергия соединения водорода с иодом ($H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$) вычисляется по уравнению:

$$A = RT \ln K - RT \ln \frac{[HJ]^2}{[H_2] \cdot [J_2]}.$$

В четырехугольных скобках заключаются концентрации H_2 , J_2 и HJ . По Боденштейну, при температуре кипящей серы

$$T = 273 + 441 = 714$$

$$K = \frac{1}{0,01954} = 50,4.$$

Свободная энергия реакции соединения 1 моля H_2 и 1 моля J_2 в 2 моля HJ при концентрации, равной 1, равна:

$$A = RT \ln K = \frac{R \cdot 714 \cdot \lg K}{0,4344} = R$$

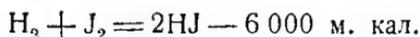
В абсолютных единицах $R = 8,32 \cdot 10^7$ эрг, следовательно:

$$A = 2803 \cdot 8,32 \cdot 10^7 = 2,33 \cdot 10^{11} \text{ эрг.}$$

Так как в тепловых единицах $R = 1,985$ м. кал., то

$$A = +5433 \text{ м. кал.}$$

Тепловой же эффект реакции отрицателен, т. е. H_2 соединяется с J_2 с поглощением тепла:



Этот пример ясно показывает, какое большое различие существует между тепловым эффектом (который по Бертелло может служить мерой сродства) и свободной энергией реакции.

Способ непрямого определения теплоты реакции

§ 15. Уравнение изохоры. Измерение константы равновесия (K) какой-либо реакции при различных температурах может служить для вычисления теплового эффекта, так как Вант-Гофф, основываясь на законах термодинамики, вывел следующее уравнение, указывающее

зависимость изменения константы равновесия (K) от температуры и теплоты реакции (U):

$$\frac{d \ln K}{dT} = - \frac{U}{RT^2} \quad (\text{XXXIII})$$

Это так называемое уравнение изохоры.

В тех случаях, когда U не изменяется от температуры, интегрируя уравнения (XXXIII), получаем:

$$\ln K = \frac{U}{1,98T} + J, \quad (\text{XXXIV})$$

где J — постоянная интегрирования.

Если известны значения K_1 и K_2 при T_1 и T_2 , то на основании уравнения (XXXIV) получаем:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{1,98} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

откуда:

$$U = \frac{4,571 (\lg K_2 - \lg K_1) T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (\text{XXXV})$$

В тех случаях, когда U меняется с температурой незначительно, уравнение (XXXV) позволяет вычислить U с приближением для средней температуры:

$$\frac{T_2 + T_1}{2},$$

лежащей между T_1 и T_2 , если последние отстоят недалеко друг от друга.

Примеры: 1. Для диссоциации серного ангидрида $2 \text{SO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ Боденштейн и Поль нашли следующие константы равновесия:

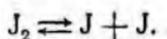
T	K	U (кал.)
801°	$1,55 \cdot 10^{-5}$	
900°	$3,16 \cdot 10^{-4}$	— 21 900 м. кал.
1 000°	$3,54 \cdot 10^{-3}$	— 21 700 " "
1 170°	$8,16 \cdot 10^{-2}$	— 21 500 " "

Как показывает таблица, U постепенно увеличивается с температурой. Экстраполируя на основании этих чисел для обыкновенной температуры, получаем $U = -23 100$, тогда как Бертелло нашел — 22 600 м. кал.

2. Как показали исследования плотности пара элементов (например галоидов), удельный вес их при повышении температуры понижается; так, для паров иода Майер и Крафтс (1880) нашли удельный вес по отношению к воздуху:

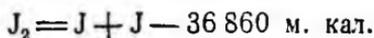
$$\begin{aligned} D &= 8,74 \text{ при } 448^\circ \text{ C;} \\ D &= 7,01 \text{ при } 1043^\circ \text{ C;} \\ D &= 5,06 \text{ при } 1468^\circ \text{ C.} \end{aligned}$$

Это показывает, что при повышающейся температуре молекулы иода распадаются на атомы:

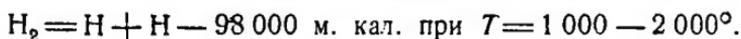


Процент разложенных молекул растет с температурой.

Боденштейн вычислил, что теплота диссоциации молекул иода:



Для диссоциации же молекулы водорода Лангмюр нашел:



Пользуясь уравнением (XXXV), можно вычислить теплоту диссоциации молекулы соли на ионы, превращения одной таутомерной формы в другую, теплоту растворения и т. п.

РАВНОВЕСИЕ В НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЕ**Правило фаз**

§ 1. Знаменитый американский ученый, профессор математической физики в колледже Нью-Гавен, Иосия Уиллард Гиббс (I. Willard Gibbs), основываясь на принципе увеличения энтропии, вывел некоторые математические функции, изменение величины которых указывает направление химических реакций.

Гиббс поставил задачей вывести на основании первого и второго законов термодинамики условия равновесия между различными состояниями одного и того же тела, а также и целой системы тел.

Он не только вывел с помощью математического анализа некоторые функции, указывающие условия химического равновесия, но и показал, что на основании свойств этих функций можно получить правила, устанавливающие условия равновесия даже в том случае, когда мы не знаем величины функций. Одним из этих правил, нашедших в настоящее время широкое применение в учении о равновесии неоднородных систем, является правило фаз.

Что такое фаза? Гиббс назвал фазами однородные части системы, отделенные друг от друга некоторыми поверхностями раздела.

Чтобы уяснить лучше это определение, рассмотрим несколько примеров:

I. Если мы имеем в замкнутом пространстве воду и ее пары, то в этой неоднородной системе нужно различать две фазы: жидкую и газообразную воду. Равновесие в этой системе возможно при каждой температуре только при строго определенном давлении паров. Точно так же мы могли бы иметь при температуре ниже 0° и слабом давлении паров лед и пар, при больших же давлениях — лед и воду как отдельные, существующие одновременно фазы; наконец, при температуре, близкой к 0° , при совершенно определенном давлении паров около 4,6 мм ртутного столба могут существовать в равновесии одновременно три фазы воды: жидкая, твердая и газообразная.

II. Возьмем немного поваренной соли и прибавим ее к воде. При этом получится однородный раствор, конечно, с парами воды над ними, и мы будем иметь две фазы: одну — жидкую (раствор) и другую — газообразную (пар). Будем постепенно прибавлять соль к раствору, и наступит момент, когда соль дальше уже не будет растворяться; получится насыщенный раствор с твердой солью на дне.

Тогда мы будем иметь три фазы: а) твердую — соль, б) жидкую — насыщенный раствор и в) газообразную — пар.

III. Известно, что углекислый кальций (CaCO_3) при нагревании его до достаточно высокой температуры распадается на окись кальция и углекислоту. При этом мы имеем три фазы: две твердые (одну составляет углекислый кальций, а другую — окись кальция) и одну газообразную (углекислый газ).

IV. Если будем брать три вещества вместе, например две соли и воду, то число фаз может быть еще больше. Вопрос об условиях их совместного существования является еще более сложным, и он был таким особенно до установления правила фаз, послужившего руководящей нитью среди этого лабиринта разнообразных явлений равновесия между многими телами.

Выбор компонентов

§ 2. Руководясь правилом фаз, можно определить вид равновесия между несколькими фазами данной системы совершенно точно — на основании известного соотношения, установленного между числом фаз и числом компонентов системы.

Компонентами системы называются вещества, позволяющие выразить химический состав всех фаз равновесной системы. Так, в первом из рассмотренных нами примеров был один компонент — вода, во втором — два (поваренная соль и вода), в третьем — тоже два (окись кальция и углекислота), в четвертом — три компонента (все соли и вода) и т. д.

Указание компонентов и их числа не всегда просто. Оно может быть сделано несколькими способами, однако число их всегда совершенно определено.

Поясним это на некоторых примерах.

Если возьмем систему: вода плюс поваренная соль, то компонентами в ней являются оба эти вещества, но не их элементы. Так как при всех температурах, при которых получается равновесие, не может быть еще речи о разложении воды, то элементы ее, водород и кислород, находятся всегда в отношении, соответствующем точно ее составу. Для поваренной же соли (хотя мы и принимаем ее диссоциацию в растворе) степень ее диссоциации находится в зависимости от концентрации, и, насколько известно, вне раствора отдельные ионы не существуют ни в твердых, ни в газообразных фазах, так что и отношение их не может быть иным, чем в самой соли.

Положение было бы иное в случае равновесия между нашатырем и его парами. Если мы исходим из чистого нашатыря, то пары его, по всей вероятности, совершенно диссоциированы. Однако отношение между NH_3 и HCl не отличается от того же соотношения в формуле NH_3HCl , потому в этом случае можно считать систему состоящей из одного компонента NH_4Cl . Соотношение $\text{NH}_3:\text{HCl}$ может быть, однако, изменено, и тогда в этой системе мы должны принять уже два компонента; рассматривать в этом случае NH_4Cl как третий компонент нет основания, потому что он сам образуется из двух первых.

Число степеней свободы

§ 3. Гиббс выводит следующее уравнение, в котором F обозначает число степеней свободы, n — число компонентов, а r — фаз.

$$F = 2 + n - r.$$

Это уравнение определяет число степеней свободы, так как оно позволяет узнать, сколько переменных можно произвольно изменять для того, чтобы перевести систему из одного состояния в другое.

Остановимся несколько на разъяснении того, что подразумевается под понятием «степень свободы системы». Если система состоит из нескольких компонентов, распределенных в различных фазах, то равновесие будет характеризоваться тем, что концентрация компонентов каждой фазы не изменяется; кроме того, во всей системе устанавливается одно и то же давление и одна и та же температура.

Температура давления и концентрации компонентов — вот те независимые переменные, которые устанавливают условия равновесия системы. Изменяя так или иначе температуру, давление и т. д., мы можем пере-

ходить от одного вида равновесия к другому или же совершенно лишить систему условий равновесия. Правило же фаз позволяет, даже не зная величины переменных (температуры, концентрации и т. д.), определить число переменных, которые можно произвольно изменять для того, чтобы перевести систему из одного состояния равновесия в другое; иными словами, оно позволяет знать степень свободы системы.

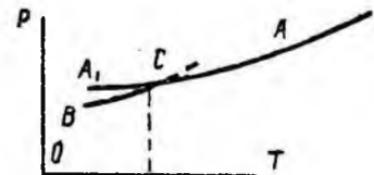


Рис. 42. Упругость насыщенного пара льда и воды вблизи точки плавления.

Для пояснения приведем следующие примеры. Возьмем один компонент $n = 1$, например воду. Она может находиться в трех фазах: лед (твердая фаза), жидкая — вода и пар. Из приведенной формулы видно, что когда число фаз равно трем, то число степеней свободы (F) равно нулю, т. е. система лишена всякой свободы. В такой системе все параметры определены: и температура, и давление, и концентрация каждой фазы. Лед, вода и пар могут существовать совместно только при $0,0076^\circ$ и давлении, равном 4,6 мм ртутного столба. Всякое изменение температуры (или давления) приведет к исчезновению какой-либо одной фазы: повышая температуру (или давление), мы заставим лед таять, при понижении же температуры (или давления) вода превратится в лед. На рисунке 42 по вертикальной оси откладывается упругость пара (P), по горизонтальной — температура (T), считая от абсолютного нуля. Кривая CA представляет упругость жидкой воды от 0°C (273 абс.) и выше, кривая A_1C — упругость пара переохлажденной воды (ниже 0°C), BC — упругость пара льда (твердой фазы).

Выбор компонентов при исследовании равновесия твердых и жидких фаз в смесях серной кислоты и воды был до некоторой степени произвольным. Если ограничиваться только такими смесями, которые богаче водой, чем гидрат H_2SO_4 , то можно рассматривать как компоненты

по желанию SO_2 и H_2O или H_2SO_4 и H_2O , причем последняя система являлась бы только частным случаем первой. Выбор вида и числа компонентов определяется, следовательно, чисто количественным соотношением составных частей системы.

Иногда на этот выбор влияет температура; например, при более низких температурах система, состоящая из H_2 , O_2 и H_2O , может рассматриваться состоящей из трех компонентов, при более же высоких температурах (при которых из H_2 и O_2 происходит образование воды) — из двух компонентов.

Из всего этого ясно, что число компонентов не равняется ни числу элементов, ни числу частиц и для каждой системы определяется наименьшим числом составных частей (элементов или соединений — очевидно также радикалов), из которых могут быть построены совместно существующие фазы.

Кроме компонентов, к числу переменных могут быть отнесены физические факторы. Если не обращать внимания на силу тяжести, электрические и магнитные силы, силы осмоса и т. д., то во всяком случае остаются еще давление и температура как факторы, определяющие состояние равновесия системы.

Инвариантная и моновариантная системы

§ 4. Лишечную степеней свободы систему Тревор предложил называть *нонвариантной*, или *инвариантной*.

Если число фаз только на единицу превышает число компонентов ($r = n + 1$), то $F = 1$; иными словами, мы имеем систему со степенью свободы, равной единице. Такая система называется *моновариантной*; две фазы одного компонента, три фазы двух компонентов и т. д. образуют *моновариантные* системы.

Простые примеры таких систем представляют вода и насыщенный пар, вода и лед. Равновесие между водой и ее насыщенным паром является строго определенным, если известна температура. Каждой температуре соответствует строго определенное давление, и обратно: изменяя давление, мы изменяем температуру, при которой устанавливается равновесие.

Таким образом, в моновариантной системе можно произвольно изменить только одну какую-либо переменную, например температуру или давление, другая же является вполне определенной при известном значении первой (в этом и заключается одна степень свободы).

К моновариантной же системе принадлежит указанный выше пример диссоциации углекислого кальция на окись кальция и углекислоту.

В самом деле, в такой системе мы имеем два компонента — окись кальция и углекислый газ, расположенных в трех фазах: двух твердых: а) углекислый кальций и б) окись кальция, и одной газообразной фазе: в) углекислый газ. Система моновариантна, ибо число фаз только на единицу превышает число компонентов, и потому она представляет совершенно те же условия, что и вода с насыщенным паром над ней.

Дивариантная и тривариантная системы

§ 5. Согласно правилу фаз, система из двух компонентов является инвариантной ($F=0$), если число фаз равно четырем, т. е. четыре фазы в системе из двух компонентов находятся в равновесии только при определенной температуре и давлении.

Два компонента в трех фазах образуют моновариантную, а в двух фазах — дивариантную систему. Два компонента, находящиеся в одной фазе, представляют тривариантную систему, или систему с тремя степенями свободы.

В такой системе можно произвольно изменять не только температуру и давление, но и концентрацию компонентов. В системах из двух компонентов мы имеем три переменных: температуру, давление и концентрацию компонентов; поэтому для графического изображения условий равновесия системы нужно прибегнуть к пространственной модели с помощью трех координат.

ДИССОЦИАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Диссоциация углекислого кальция

§ 6. Классическим примером диссоциации твердого тела на газ и твердое тело является диссоциация углекислого кальция на CaO и CO_2 . Как упругость насыщенного пара зависит только от температуры, так и упругость угольного ангидрида, выделяющегося при нагревании CaCO_3 при постоянной температуре, не может превышать определенной величины. Видимое разложение CaCO_3 , нагреваемого в замкнутом пространстве, останавливается, когда упругость CO_2 достигает известной для каждой температуры определенной величины, называемой упругостью диссоциации, причем на эту величину не влияет (как и следует по правилу фаз) ни общее количество твердых компонентов (CaCO_3 и CaO), ни процентное их отношение.

Измерение упругости диссоциации углекислого кальция производилось многими исследователями, которые получали не всегда согласные результаты. Причиной этого могли быть ошибки в определении как давления, так и температуры.

Определение давления наиболее просто. Но ошибка может произойти от того, что измерение производится раньше, чем установилось равновесие, которое наступает в течение только продолжительного времени.

Измерение высоких температур более затруднительно. Хотя в настоящее время с помощью термоэлектрических пар мы можем довольно точно определить высокие температуры, но очень трудно поддерживать постоянную температуру в массе, занимающей хотя сколько-нибудь значительный объем. Давление же, которое наблюдается, всегда соответствует наиболее нагретым частям углекислого кальция. Если аппарат для определения температуры не помещен точно в точке, наиболее нагретой, то никакого соотношения между температурой и упругостью диссоциации заметить нельзя.

Позднейшие и наиболее точные наблюдения над упругостью диссоциации углекислого кальция были произведены Завриевым в лаборато-

при Ле-Шателье; он работал с небольшим количеством тела (5 г), которое находилось в небольшой серебряной ложечке; эта последняя была помещена в такую часть электрической печи, постоянство температуры которой было установлено предварительными опытами.

Термоэлектрическая пара, служащая для измерения температуры, была помещена в середину массы углекислого кальция. Чтобы ускорить наступление равновесия, углекислый кальций был измельчен. Вследствие этого увеличилась поверхность, с которой выделялся CO_2 . Кроме того, тело было смешано с небольшим (5—10%) количеством более легкоплавкой двойной соли углекислого калия и кальция. Известно, что присутствие небольшого количества расплавленного тела всегда значительно ускоряет наступление равновесия.

Следующие результаты были получены Завриевым:

Температура	725°	750°	815°	840°	870°	892°	910°
Давление (в миллиметрах ртутного столба)	71	100	230	342	500	626	755

После Завриева измерением упругости диссоциации углекислого кальция занимались Джонсон (1910) и Жолибуа и Бувье (1921).

Найденные ими экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с вычисленными по следующему уравнению:

$$\lg p = -\frac{9340}{T} + 1,1 \lg T + 0,0012T + 8,882$$

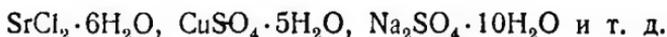
и помещены ниже:

Температура	500°	550°	600°	650°	700°	750°	800°	850°	900°	950°	1000°
Давление p (в миллиметрах ртутного столба)	0,11	0,57	2,35	8,2	25,3	68	168	373	733	1490	2710

Температура, при которой упругость диссоциации равна 1 атм., равна $t = 898^\circ$. В сосуде, открытом на воздухе, полного разложения не произойдет при нагревании ниже этой температуры. Однако, если удалять углекислый газ по мере того, как он выделяется, например пропуская над углекислым кальцием ток воздуха, можно достигнуть полного разложения при низкой температуре, ибо равновесие диссоциации зависит только от парциального давления углекислого ангидрида; и поэтому если последнее поддерживать незначительным, то разложение может происходить при температурах, лежащих ниже температуры, при которой упругость диссоциации равна атмосферному давлению.

Диссоциация кристаллогидратов

§ 7. Довольно хорошо исследованы случаи диссоциации солей с кристаллизационной водой, например:



Как известно, подобного рода соли, находясь на воздухе (еще быстрее в разреженном пространстве), выветриваются, т. е. выделяют воду в виде

пара. Если их поместить в замкнутое пространство, то потеря воды будет продолжаться до тех пор, пока упругость пара воды не достигнет известной, вполне определенной для данной температуры величины, причем эта величина совершенно не зависит от того, сколько уже испарилось воды из соли. Это положение доказано следующим опытом: в два шара *A* и *B* (рис. 43) положен хлористый стронций $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в различной степени обезвоженный. Состав смеси солей, положенных в один шгр, выражался формулой $\text{SrCl}_2 \cdot 4,69\text{H}_2\text{O}$, а в другой — $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Оба шара были соединены между собой; с помощью T-образной трубки из них был выкачан воздух, затем трубка была запаяна, и шары были оставлены в сообщении друг с другом в течение месяца. По истечении этого срока взвешивание показало, что вес каждого шара не изменился; следовательно, упругость паров воды в обоих шарах оставалась одинаковой, а это показывает, что в обоих шарах была смесь одних и тех же солей $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и SrCl_2 , только в различных пропорциях.

Для наблюдения упругости паров воды таких солей Фровейн предложил следующий прибор, названный им

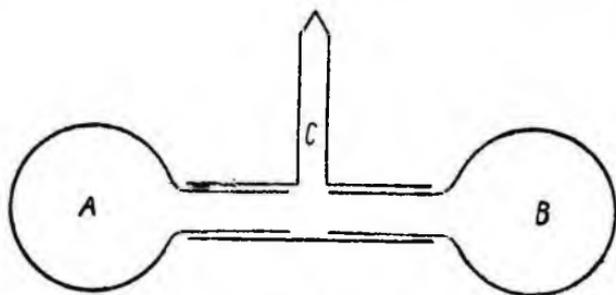


Рис. 43.

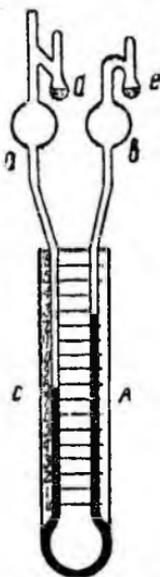


Рис. 44. Тензи-метр.

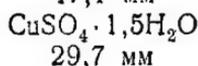
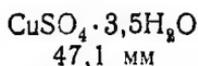
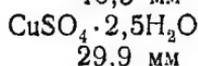
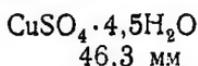
тензиометром. Один из резервуаров (*e*) (рис. 44) содержит серную кислоту, другой наполнен солью, тонко измельченной, вполне сухой (т. е. не содержащей гигроскопической воды). Для этой цели из нее лучше всего удалить не более полграмма-молекулы воды. Соединяющая их V-образная трубка *A* содержит оливковое масло. Весь прибор соединяется с ртутным насосом; воздух из него выкачивается, и затем его запаивают. Разность уровней масла будет, следовательно, соответствовать упругости паров воды и может быть отсчитана по шкале из молочного стекла с точностью до сотых долей миллиметра. Весь прибор помещается в водяной термостат и держится при определенной температуре, пока изменяемость уровня столбика масла не покажет, что наступило равновесие давления.

Приведем следующую таблицу, в которой упругость паров выражена в миллиметрах ртутного столба.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$		$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
17°	10,531	18°	8,406	19°	75,61	13,9°	2,993
27°	21,575	29,95°	22,389	37,5°	519,86	39,7°	21,701

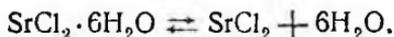
Внезапные изменения (скачки) упругости диссоциации

§ 8. Для некоторых солей, именно для тех, которые способны образовать не один гидрат, а два или несколько, наблюдается следующее явление. При постоянном обезвоживании соль остается постоянной при данной температуре, пока она обезвожена только до известной степени; если же потеря воды перейдет известную границу, то наблюдается сразу понижение упругости паров воды. Например, при постепенном обезвоживании медного купороса получены следующие данные для упругости паров при 50°:



При составе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ до $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ упругость держится на 47 мм, чтобы спуститься до 30 мм, пока имеется более одной молекулы воды соответственно составу $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Как только содержание воды упадет ниже 1 молекулы, упругость доходит до 4,4 мм и делается равной 0 при безводной соли (рис. 45). Существование этих скачков в изменении упругости пара как бы противоречит тому, что было сказано в § 3. Но это противоречие только кажущееся; упругость паров воды не будет изменяться со степенью обезвоживания для тех солей, которые образуют один гидрат, ибо выделение воды происходит таким образом, что образуются безводная соль и вода, например:



Если же соль способна образовать несколько гидратов, то обезвоживание идет скачками; например, медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ распа-

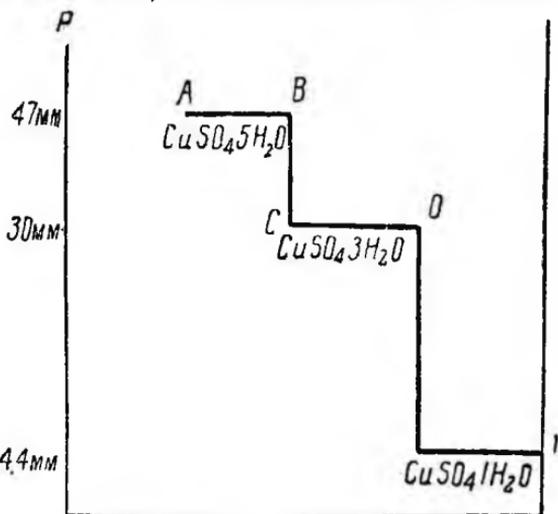


Рис. 45. Упругость пара кристаллогидратов сернокислой меди.

дается сперва по уравнению:



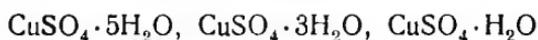
Когда весь пятиводный гидрат превратится в трехводный, начнется распадение этого нового тела, которое обладает иной упругостью диссоциации, причем трехводный гидрат распадается на одноводный гидрат и воду:



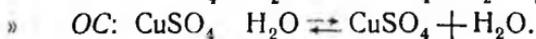
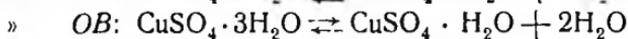
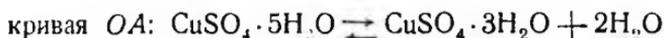
Наконец, когда весь трехводный гидрат исчезнет, начнется диссоциация одноводного гидрата:



Таким образом, изучение упругости диссоциации позволяет открывать все гидраты, которые способны образовать соль при данной температуре. Упругость диссоциации различных гидратов сернокислой меди в зависимости от температуры может быть изображена графически кривыми *A*, *B*, *C*, относящимися к гидратам.



и



Можно дополнить картину упругостей, изображенную на рисунке 46. Картина упругостей, изображенная на рисунке 46, позволяет ответить на вопрос: что произойдет, если

постепенно повышать давление водяного пара над сернокислой медью при постоянной температуре.

Точка *D* соответствует упругости пара воды над безводной сернокислой медью, т. е. нулю. Если медленно повышать упругость, то, пока упругость пара не достигнет величины, показываемой точкой *E*, система будет состоять из двух фаз: водяного пара и безводной сернокислой меди, и представлять дивариантную систему. При одной и той же температуре давление может меняться

от 0 до *E*. При давлении *E* образуется моногидрат $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Так как при этом получают три фазы: а) CuSO_4 , б) $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и в) водяной пар, то система становится моновариантной.

При данной температуре упругость пара остается постоянной. При прибавлении пара упругость не увеличивается, а только уменьшается количество безводной соли. Так будет происходить до тех пор, пока вся соль не перейдет в моногидрат $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

После этого при дальнейшем прибавлении пара система опять делается дивариантной (в ней опять две фазы: пар и $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и уп-

ругость постепенно повышается, пока при точке *E* не начнет образовываться тригидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и система вновь становится моновариантной, состоящей из трех фаз: а) $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, б) $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и в) пар. Упругость опять будет оставаться постоянной, пока не исчезнет $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Затем опять будет увеличиваться, пока не достигнет точки *G*, при которой начнет происходить образование $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и упругость останется опять постоянной, пока не исчезнет весь тригидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Обратное, если выкачивать пары над $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, то упругость пара будет оставаться постоянной, соответствующей системе: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{пар}$, пока не исчезнут последние следы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

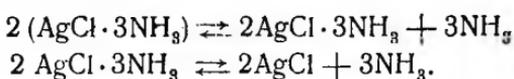
Дальнейшее удаление паров повлечет за собой быстрое падение упругости пара до величины, соответствующей системе: $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{пар}$; упругость пара станет опять постоянной, пока тригидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ не перейдет весь в моногидрат $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Затем последует быстрое падение упругости пара.

Диссоциация аммиакатов

§ 9. Известно, что многие соли, как-то: AgCl , AlCl_3 , ZnCl_2 , CuSO_4 и др., способны присоединить к себе частицы аммиака и образовать сложные соединения общей формулы $S_n(\text{NH}_3)_m$, где *S* обозначает какую-либо соль. Такие соединения Курилов предложил называть аммиакатами.

При нагревании они диссоциируют совершенно аналогично кристаллогидратам. В том случае, когда соль образует несколько соединений с аммиаком, наблюдаются точно такие же скачки в упругости диссоциации, как и у кристаллогидратов. Например, хлористое серебро образует два аммиаката: а) $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ и б) $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$. При нагревании они диссоциируют по уравнению:



По исследованиям Изамбера наблюдаются следующие упругости диссоциации.

Таблица 39

$\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$						
0° 293 мм	10,6° 505 мм	17,5° 655 мм	28,0° 1 355 мм	48,5° 2 513 мм	54,0° 4 641 мм	
$2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$						
20,0° 93 мм	31° 125 мм	47° 268 мм	58,5° 558 мм	69° 786 мм	77,5° 1 198 мм	88,5° 2 013 мм

ДВИЖЕНИЕ ИОНОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**А. ЭЛЕКТРОЛИЗ****Открытие Гальвани**

§ 1. В 1789 г. Гальвани заметил, что свежепрепарированная лапка лягушки вздрагивала каждый раз, когда от кондуктора рядом стоящей электрической машины извлекалась искра. Гальвани предположил, что им открыт особый вид «животного» электричества.

Вольт, повторяя опыт Гальвани, скоро обнаружил, что сокращения мускула лапки лягушки не происходит, если лапка соединяет концы касающихся стержней, сделанных из одного и того же металла.

Углубляя свои исследования, после ряда опытов Вольт пришел к заключению, что явление, наблюдавшееся Гальвани, объясняется не «животным» электричеством мускульной и нервной ткани, как думал Гальвани, а соприкосновением двух разнородных металлов, лапка же играла роль только чувствительного электроскопа.

Вольт доказал, что любые два металла, погруженные в одну и ту же жидкость, заряжаются электричеством до разного потенциала, и следовательно, если их концы, выступающие из жидкости («полосы»), соединить проволокой, то по ней пойдет ток. Вольт установил, что все металлы могут быть расположены в ряд по такому признаку: при погружении в жидкость каждый металл, по отношению ко всем последующим в этом ряду, заряжается отрицательно, а ко всем предыдущим — положительно. Этот ряд получил название «ряда напряжений». Наиболее известные металлы в «ряду напряжений» располагаются в таком порядке:

Zn, Fe, Cu, Ag, Au.

Вольт строил отдельные «элементы» для получения тока, помещая в подкисленную воду пластинки цинка и меди или цинка и серебра, железа и меди и т. п., однако эти элементы были весьма несовершенны, так как выделяющийся на металлах водород изменял свойства их поверхности. Элемент, как говорится, «поляризовался» и переставал работать.

Изучение химического действия электрического тока стало возможным лишь после того, как химики и физики получили мощный источник электрического тока в форме «вольтова столба».

Открытие нового источника энергии, гальванического электричества, и легкость построения электрического столба позволяли ставить опыты с ним во всех лабораториях, и всякий результат был нов и интересен. Особое впечатление производило на современников разложение гальваническим током едкой щелочи, долгое время считавшейся неразложимым элементом, и выделение из нее Деви металлического натрия в 1807 г. В эти же годы Рейсом было открыто явление электрофореза, лежащее в основе изучения электрических свойств коллоидных систем.

§ 2. Удачные опыты разложения гальваническим током различных веществ и получение электрической энергии за счет химических реакций показывали чрезвычайную распространенность электрических явлений. В 1805 г. Гроттхус подробно разобрал разложение воды и растворенных в ней веществ гальваническим электричеством. Он считал, что все вещества связаны с электрическими зарядами того или другого знака. Он же впервые дал схему переноса электричества в растворах электролитов.

Знаменитый химик Берцелиус в 1802 г. дал основы своей электрохимической теории, согласно которой химическое соединение образуется в результате притяжения противоположно заряженных частиц. Хотя позже, благодаря работам Дюма, Лорана и Жерара, электрохимическая теория Берцелиуса и была признана неудовлетворительной, но она содержала ряд верных положений о природе химических сил. Однако эти воззрения не могли развиваться в плодотворные теории, так как во время их возникновения они еще не могли опереться на достаточно точные опытные данные, которые еще не были накоплены.

Первые количественные закономерности, существующие между количеством электричества и количествами химических соединений, были установлены в 1833 и 1834 гг. знаменитым физиком Михаилом Фарадеем.

Законы электролиза Фарадея

§ 3. Открытые Фарадеем законы касаются явления разложения электролитов протекающим в цепи током.

Первый закон Фарадея:

Весовое количество разложенного вещества пропорционально полному количеству электричества, протекающего в цепи.

Количество электричества (Z) равно произведению силы тока (I) на время (t):

$$Z = I \cdot t$$

и измеряется кулонами. Каждому протекающему кулону соответствует строго определенное весовое количество данного выделяющегося вещества.

Второй закон Фарадея:

Весовые количества различных веществ, выделяющихся при протекании в цепи одного и того же количества электричества, пропорциональны эквивалентным весам этих веществ.

Многочисленные опытные проверки этих законов подтвердили их совершенную точность.

Эти наблюдения показывают, что через электролит ток не может проходить иначе, чем посредством ионов.

Сам Фарадей пришел к установлению своего второго закона, пропуская ток через ряд последовательно расположенных сосудов с разными электролитами и определяя количество веществ, выделявшихся на электродах. Оказалось, что для выделения грамм-эквивалента любого элемента требуется пропустить через раствор электролита одно и то же количество F электричества. Отсюда следует, что с одним кулоном связана одна и та же доля химического эквивалента любого элемента.

Электрохимические эквиваленты

§ 4. Если обозначить через M вес грамм-иона, через n — его валентность и через m — число граммов, выделяющееся при протекании одного кулона, то получится соотношение:

$$m = \frac{M}{nF}.$$

Количество иона, связанное с одним кулоном, обыкновенно выражается в миллиграммах, и это число миллиграммов q называют электрохимическим эквивалентом. Вводя это понятие, получаем:

$$q = 1000 m = \frac{1000 M}{nF}.$$

Если сила тока равна 1 амперу, то в течение, например, одного часа через электролит пройдет 3600 кулонов. Определив взвешиванием количества выделившегося на электроде иона и поделив найденное число миллиграммов на 3600, получают значение q для данного иона. Особенно точным и многочисленным исследованиям подверглось определение электрохимических эквивалентов двухвалентной меди, серебра и водорода. Для них найдены числа, равные:

$$\begin{aligned} q(\text{Ag}^+) &= 1,11800 \text{ мг} \\ q(\text{Cu}^{++}) &= 0,32940 \text{ »} \\ q(\text{H}^+) &= 0,01045 \text{ »} \end{aligned}$$

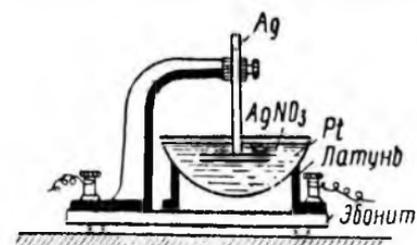


Рис. 47. Серебряный вольтметр.

серебра. В качестве катода в этом случае берут платиновую чашку, куда наливают электролит и на которую осаждается серебро, а в качестве анода — пластинку или толстую проволоку из химически чистого серебра. Такой прибор носит название вольтметра (рис. 47). Взвесив платиновую чашку до и после пропускания тока, по увеличению веса чашки от осевшего на ней серебра можно рассчитать, сколько кулонов прошло через цепь.

Зная электрохимический эквивалент, можно определить количество протекшего электричества, если включить в цепь раствор азотнокислого

Вольтметры делают также медные и газовые (собирают водород или гремучий газ).

Кроме определения количества протекшего электричества, пользуясь вольтметром (другое название — кулометр), можно знать, какое количество какого-либо электролита, введенного в цепь последовательно с вольтметром, разложилось во время прохождения тока.

Заряд одного грамм-эквивалента

§ 5. Согласно второму закону Фарадея, ток, выделивший некоторую долю грамм-эквивалента серебра, выделяет такую же долю грамм-эквивалента и любого другого иона.

Так как один кулон выделяет 1,118 мг серебра, то для выделения грамм-эквивалента серебра требуется число кулонов, равное

$$F = \frac{107,88 \cdot 1000}{1,118} = 96\,493,$$

или, в круглых числах, 96 500 кулонов. Это число называют фарадеем. Такое же количество электричества связано с грамм-эквивалентом другого любого иона.

Грамм-ион двухвалентного металла связывает двойное количество электричества, грамм-ион трехвалентного — тройное и т. д. Так как грамм-молекула или грамм-ион содержит постоянное число частиц, то из наблюдаемых фактов равенств или кратности зарядов грамм-ионов знаменитый физик и физиолог Гельмгольц в своей фарадеевской лекции (1880) приходит к следующему заключению: «если мы допускаем существование химических атомов, то мы принуждены заключить отсюда далее, что также и электричество, как положительное, так и отрицательное, разделяется на определенные элементарные количества, которые играют роль атомов электричества».

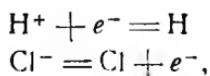
Впоследствии было доказано, что такие элементарные заряды действительно существуют и представляют собой электроны, являющиеся неизменной составной частью атомов всех элементов (см. гл. I).

Первичные и вторичные процессы при электролизе

§ 6. Разложение кислот, щелочей и солей электрическим током называется электролизом. Этот термин введен в науку Фарадеем, так же как и общеупотребительные в настоящее время термины: ион (по-русски — идуший), катион, анион, электролит, электрод, катод и т. д.

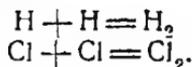
В электролизе следует различать первичные и вторичные процессы. Первичным процессом является потеря ионом своего заряда, вторичными — все процессы, происходящие с этими лишенными зарядов ионами.

Первичный процесс, происходящий, например, при электролизе соляной кислоты, можно представить схемой:



где e^- — обозначает элементарный отрицательный заряд.

Простейшим вторичным процессом в этом случае является образование молекул водорода и хлора:

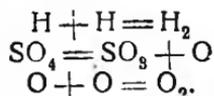


Однако только при особых условиях на электродах выделяются в свободном виде те вещества, из которых был образован электролит. Это возможно, когда выделяющиеся ионы не действуют ни на материал электродов, ни на растворитель, или когда последнего нет (расплавленные соли).

Как пример такого случая можно привести электролиз хлорного золота при графитовых электродах, на которые хлор не действует или действует очень мало. В большинстве случаев имеют место более или менее сложные вторичные явления. Они могут быть весьма разнообразны.

Детальное исследование даже такого, казалось бы, простого случая, как электролиз подкисленной серной кислотой воды, показывает большое число вторичных реакций.

Самое образование газообразных водорода и кислорода представляет результат вторичных процессов:



Кроме того, на аноде обнаруживаются $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 , а газообразные водород и кислород растворяются в платине электродов.

Техническое применение электролиза

§ 7. Электроанализ. Электроанализ имеет широкое применение как метод количественного анализа, он применим и для качественного открытия некоторых ионов. Если скрутить вместе концы железной и платиновой проволоки и их нескрученные свободные концы опустить в раствор (рис. 48), содержащий соли меди, то медь, осаждаясь на платиновой проволоке, ясно заметна в виде розового налета. Таким способом можно открыть медь, например, в консервах, оставив проволоки в жидкости на несколько часов.

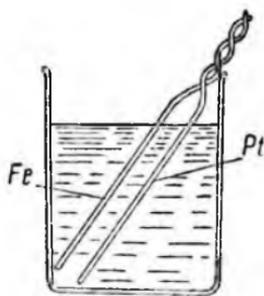


Рис. 48. Схема качественного испытания на медь.

При количественном электроанализе содержание иона определяют по увеличению веса электрода, и поэтому весьма важно, чтобы слой отлагающегося на электроде металла был возможно плотным и ровным, так как в случае рыхлого слоя бывает трудно его промыть и, кроме того, от него могут отслаиваться и теряться частички,

вследствие чего взвешивание дало бы неправильное представление о содержании в растворе определяемого иона.

Уменьшение силы тока благоприятствует выделению металла в форме плотного осадка, но увеличивает продолжительность процесса. Для ускорения электроанализа в настоящее время применяют вращающиеся ка-

тоды особой формы или энергичное перемешивание раствора электролита, так как удалось установить работами Классена и Фишера, что при этих условиях можно пользоваться сильными токами без ущерба для качества осадка и тем самым ускорять процесс анализа.

§ 8. Гальванопластика и гальваностегия. Из технологических процессов рассмотрим немногие типичные. Хронологически одним из первых технических приложений электролиза является гальванопластика, открытая в 1836 г. Якоби. Гальванопластикой называется способ получения точных металлических копий с рельефных предметов (медалей, монет, типографских клише и т. п.). С этой целью с этих предметов делается гипсовый или восковой слепок, последний натирается тончайшим графитовым порошком, и на графит, как катод, осаждается электролизом толстый слой металла. Сняв этот слой, получают точную копию предмета.

Гальваностегия, т. е. искусство покрывать поверхность тел тонким слоем металла, также является одним из применений электролиза. Сюда относятся золочение, серебрение, никелирование и т. п.

§ 9. Рафинирование металлов. Огромное значение получило рафинирование благородных и полублагородных металлов методом электролиза.

Выплавленная из руд медь никогда не бывает чиста и всегда содержит железо, часто никель и цинк, а иногда серебро и золото. Еще больше примесей содержит медь, переплавленная из отходов производства и лома. Между тем в электропромышленности для производства воздушных проводов, проводов для обмоток моторов, для кабелей и т. п. требуется медь по возможности химически чистая, так как примеси резко увеличивают сопротивление металла электрическому току. Поэтому приходится медь-сырец или полученную из сплавления лома очищать, рафинировать. С этой целью чушки такой меди помещают в электролитную ванну в качестве анода, катодом берут листы чистой меди и электролитом — подкисленный медный купорос. При замыкании тока анод начинает растворяться, и в первую очередь растворяются менее благородные металлы, железо и цинк. Однако на катод они не переносятся, если в ванне находится медный купорос, так как последний разлагается легче. Когда поверхностный слой анода очистился от железа, начинает растворяться медь и переносится на катод, более же благородные серебро и золото не переносятся вовсе, пока имеется медь, и падают с анода на дно ванны в виде тонкого ила, откуда по окончании процесса и извлекаются. В некоторых рудах имеется настолько значительное содержание серебра и золота, что их извлечение из ила покрывает все расходы по рафинированию меди. Серебро, золото, платина также очищаются рафинированием.

Б. ПЕРЕНОС ИОНОВ

Движение ионов

§ 1. При изложении законов электролиза внимание обращалось главным образом на конечный результат прохождения тока через электролит, не останавливаясь на механизме этого прохождения. Между тем

самый механизм прохождения тока имеет самостоятельный и большой интерес, и его изучение позволяет сделать ряд важных выводов.

Так как ток проходит через раствор только посредством ионов, то тем легче он пойдет, чем больше будет концентрация ионов в этом растворе. Однако это не все. Оказывается, что при одинаковой концентрации ионов, при одной и той же температуре, при одинаковом растворителе сопротивление тока зависит и от рода ионов. Например, растворы солей лития проводят ток хуже растворов солей калия, сернистая медь — хуже серной кислоты и т. д.

Это происходит оттого, что различные ионы обладают неодинаковой скоростью движения.

Ясные представления о существующих отношениях дал Гитторф путем изучения изменений концентраций у электродов.

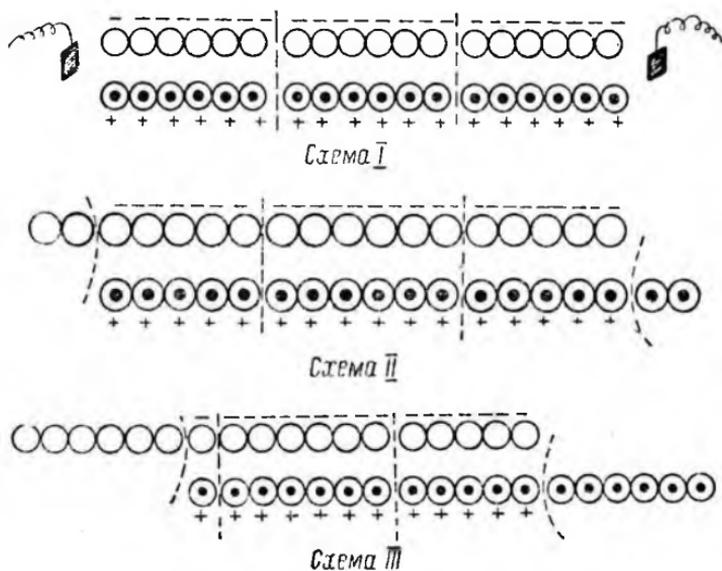


Рис. 49. Схема движения ионов.

Чтобы наглядно представить себе происходящие здесь явления, вообразим себе какой-нибудь сосуд с раствором электролита и разделим его мысленно двумя перегородками на три части так, чтобы объемы крайних были равны.

Так как электролит в любой части оказывается всегда электронейтральным, то это означает, что в любом месте находится одинаковое число одновалентных катионов и анионов. Это положение представлено на схеме I (рис. 49).

Если под влиянием электрического поля, полученного опусканием в раствор электродов с некоторой разностью потенциалов, катионы и анионы станут передвигаться к полюсам с одинаковой скоростью, то через некоторый промежуток времени все анионы сделают один «шаг» влево, а все катионы — также один «шаг» вправо (при условии равенства скоростей катиона и аниона), и создается положение, представленное схемой II (рис. 49).

Таким образом в среднем слое концентрация останется без изменения, слои же у электродов сделаются беднее электролитом, так как оставшиеся без пары ионы выделяются на электродах. Обеднение приэлектродных слоев в случае одинаковой скорости ионов также одинаково.

Предположим теперь, что ионы движутся с различными скоростями и что, например, катион движется в 5 раз быстрее аниона. Для этого случая получаем другую картину, представленную на схеме III (рис. 49).

Теперь концентрация среднего слоя, как и прежде, осталась без изменений; что же касается концентраций приэлектродных слоев, то они стали резко различными. Убыль концентрации в катодном слое равна единице, убыль же в анодном равна пяти таким же единицам.

Вспомним, что мы исходили из предположения, что катион движется в 5 раз быстрее аниона; теперь можно сделать вывод, что:

$$\frac{\text{убыль у катода}}{\text{убыль у анода}} = \frac{\text{скорость аниона}}{\text{скорость катиона}}$$

Определяя до и после электролиза количество электролита в приэлектродных слоях и вычисляя убыль концентраций, можно найти относительные скорости ионов.

Числа переноса

§ 2. Какое бы количество электролита ни разложилось, оно всегда равно сумме убылей у электродов, равно сумме анионов и катионов, перенесенных через любое сечение электролита. Обозначая число перенесенных через любое сечение анионов буквой n и приравнивая общее количество перенесенных ионов единице, получаем для катионов число переноса, равное $(1 - n)$. Термин «число переноса» введен в науку Гитторфом.

Ясно, что n пропорционально скорости аниона, а $(1 - n)$ пропорционально скорости катиона, отсюда:

$$\frac{n}{1 - n} = \frac{U_a}{U_k} = \frac{\text{убыль у катода}}{\text{убыль у анода}},$$

где U_a и U_k обозначают скорости аниона и катиона

Опыты Гитторфа

§ 3. Ввиду большого значения чисел переноса для выяснения важнейших проблем химии от Гитторфа (1853) и до настоящего времени исследования в этой области не прекращались; в последнее время они распространились на определение чисел переноса в расплавленных и даже твердых солях.

Мы опишем здесь опыт Гитторфа, положившего начало исследованиям этого рода. Это описание даст представление о том, как из данных опыта вычисляются числа переноса.

Электролизу подвергался приблизительно 4% раствор азотнокислого серебра при 18,4°; выделялись 0,3208 г металлического серебра. Это

составляет общую убыль серебра. В катодном слое после электролиза содержалось серебро в количестве, соответствующем 1,7358 г хлористого серебра. Такой же объем до электролиза давал 1,9605 г хлористого серебра. Убыль у катода соответствует 0,2247 г AgCl, что равно убыли 0,1691 г серебра (Ag).

Отсюда убыль у анода равна общей убыли без 0,1691 г, т. е. равна 0,1517 г серебра.

Ниже дана формула:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{\Delta_k}{\Delta_a},$$

где Δ_k , Δ_a — убыль у катода и анода.

Из этой формулы получаем:

$$n(\Delta_a + \Delta_k) = \Delta_k,$$

откуда

$$n = \frac{\Delta_k}{\Delta_k + \Delta_a}$$

$$1 - n = \frac{\Delta_a}{\Delta_k + \Delta_a}.$$

Подставляя сюда данные опыта, получаем:

$$n = \frac{0,1691}{0,1517 + 0,1691} = \frac{0,1691}{0,3208} = 0,527,$$

$$1 - n = \frac{0,1517}{0,1517 + 0,1691} = \frac{0,1517}{0,3208} = 0,473.$$

§ 4. Из изложенного видно, что определение чисел переноса сводится: 1) к двум анализам раствора электролита и 2) к определению количества протекшего через цепь электричества, для чего пользуются кулометром.

Технические трудности сводятся к тому, чтобы: 1) сохранить без изменений средний слой между катодным и анодным, т. е. определить время для электролиза, необходимое для выделения удобных для анализа количеств веществ, и чтобы в то же время средний слой не начал беднеть; 2) отобрать для анализа всю ту часть раствора электролита, на которую распространялось обеднение.

Для этой цели отдельными исследователями строились приборы, позволяющие более или менее удобно отбирать нужную для анализа часть жидкости. Время опыта и сила тока для каждого прибора определяются экспериментально.

Определение чисел переноса чрезвычайно плодотворно не только для выяснения явлений, связанных с прохождением электрического тока через раствор, но и для определения состояния веществ в растворе.

Из помещенной ниже таблицы видно, что число переноса для одних и тех же анионов различно в разных соединениях. Это особенно ясно показывает, что числа переноса дают лишь относительные скорости ионов.

Литров на 1 эквив.	100	50	20	10	5	2	1	0,66	0,5	0,33	0,2
Электролит											
NaCl	0,604	0,605	0,608	0,611	0,620	0,623	0,637	0,640	0,642	0,642	0,650
LiCl	0,670	0,670	0,684	0,688	0,700	0,730	0,739	0,741	0,745	0,752	0,763
AgNO ₃	0,529	0,529	0,528	0,528	0,527	0,519	0,501	0,487	0,476	—	—
KOH	—	—	—	0,735	0,736	0,738	0,740	—	—	—	—
NaOH	—	—	0,81	0,82	0,82	0,82	0,825	—	—	—	—
LiOH	—	—	—	0,85	0,85	0,861	0,87	0,89	—	—	—
HCl	0,170	0,168	0,165	0,162	0,161	0,160	0,156	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	0,550	0,550	0,560	0,580	0,592	0,611	0,640	0,650	0,657	—	—
$\frac{1}{2}$ CaCl ₂	0,58	0,59	0,61	0,64	0,66	0,675	0,686	0,695	0,700	0,710	0,737
$\frac{1}{2}$ CdJ ₂	0,558	0,56	0,560	0,633	0,840	1,003	1,12	1,18	1,22	—	—
$\frac{1}{2}$ Na ₂ CO ₃	—	—	0,52	0,53	0,53	0,54	0,548	0,546	0,542	0,530	—
$\frac{1}{2}$ CdSO ₄	0,613	0,616	0,622	0,631	0,651	0,677	0,706	—	0,746	—	—
$\frac{1}{2}$ MgSO ₄	0,615	0,618	0,628	0,64	0,65	0,69	0,75	0,75	0,76	0,76	—
$\frac{1}{2}$ CuSO ₄	—	0,625	0,625	0,626	0,643	0,672	0,696	0,714	0,720	—	—
$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	—	—	0,192	0,208

Из этой же таблицы можно видеть, что отношение скоростей меняется в зависимости от концентрации. В отдельных случаях это изменение настолько значительно, что отношение делается обратным.

Так, для AgNO₃ имеем для 2,0 N раствора

$$\frac{n_{\text{NO}_3^-}}{(1-n)_{\text{Ag}^+}} = \frac{476}{524} = \frac{0,9}{1},$$

а для 0,2N раствора — $\frac{n_{\text{NO}_3^-}}{(1-n)_{\text{Ag}^+}} = \frac{527}{473} = \frac{1}{0,9}.$

На числа переноса, т. е. на значение дроби $\frac{U_a}{U_k}$, имеет влияние температура, и, как показал Кольрауш, при повышении температуры дробь $\frac{U_a}{U_k}$ стремится к единице, иначе говоря, скорости катиона и аниона стремятся выравниваться. Кольрауш показал также, что напряжение поля на числа переноса влияния не оказывает.

Род растворителя влияет на скорость движения ионов.

Состояние вещества в растворе

§ 5. Исследования чисел переноса позволяют глубже проникнуть в состояние веществ в растворе. Так, например, они дают возможность установить, на какие ионы распадается соль в растворе.

Цианистое серебро образует с цианистым калием кристаллическое соединение $\text{KAg}(\text{CN})_2$. Гитторф пропускал ток через раствор этого соединения и нашел, что на катоде выделяется серебро. Но при определении количества калия и серебра в прикатодном слое до и после электролиза оказалось, что раствор после электролиза содержал большее количество калия по сравнению с серебром (включая сюда и серебро, выделившееся на электроде), чем это было до опыта, причем количество протекшего электричества соответствовало прибыли калия, а не серебра.

Данный результат находился в противоречии с предположением, что наряду с калием и серебром находится в виде положительных ионов: его можно объяснить только тем, что положительным ионом соединения является K^+ , а весь остаток $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ отрицательным ионом. Так как в растворе должны всегда находиться эквивалентные количества положительных и отрицательных ионов, то количества калия и серебра до начала опыта друг другу эквивалентны. Выделившееся в течение опыта количество калия вновь растворилось в жидкости, и поэтому наблюдался избыток калия, соответствующий протекшему количеству электричества, выделение же серебра имеет вторичное происхождение, именно от разлагающего действия калия, причем одновременно взамен разрушенных $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ -ионов появляется эквивалентно вдвое большее количество CN -ионов. Таким образом было установлено строение соединения — $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$.

Подобным же образом Гитторф нашел, что хлороплатинат натрия Na_2PtCl_6 распадается на два иона натрия и ион $[\text{PtCl}_6]^{--}$, хлораурат натрия — на ион натрия и ион $[\text{AuCl}_4]^-$, железистосинеродистый калий — на четыре иона калия и ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$, железосинеродистый калий — на три иона калия и ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{--}$ и т. д.

Еще проще можно определить, существует ли металл в виде положительного иона или содержится в отрицательном ионе. Для этого нужно было наблюдать изменение концентрации, которое наступает во время электролиза у нерастворимого анода.

Производя многочисленные исследования чисел переноса, Гитторф обнаружил явления, которые с первого взгляда кажутся парадоксальными. Так, при электролизе крепких растворов (1:1,83) CdJ_2 n оказалось больше единицы и равным 1,258, а $(1 - n) = -0,258$, хотя кадмий выделяется на катоде. Из этих чисел видно, что кадмий идет к катоду и к аноду, хотя на аноде он как металл не выделяется, и факт его движения без определения чисел переноса нельзя было обнаружить. Выяснено, что в таких крепких растворах иодистый кадмий дает двойные молекулы Cd_2J_4 , распадающиеся на ионы Cd^{++} и CdJ_4^{--} . Подобные явления в дальнейшем были найдены в растворах целого ряда солей.

Взаимодействие растворенного вещества и растворителя

§ 6. Определение чисел переноса позволяет подойти к решению коренного вопроса химии, вопроса о взаимодействии растворенного вещества и растворителя, именно: является ли растворитель только средой, в которой рассеяны ионы, или же его молекулы связаны с ионами растворенного вещества (гидратированы, сольватированы). В последнем случае ион будет передвигаться вместе с растворителем. Измерение убыли концентрации приэлектродного слоя не дает ответа на вопрос, произошла ли эта убыль, например, около катода потому только, что анион уходил из прикатодного слоя, или еще и потому, что катионы приносили с собой растворитель, разбавляя тем самым раствор у катода. Чтобы обнаружить передвижение молекул растворителя, кроме электролита в нем растворяют вещества, которые в электрическом поле не передвигаются. Если растворитель с ионом соединен, то после выделения иона на электроде растворитель останется в приэлектродном слое, и концентрация индифферентного вещества уменьшится. Изменение концентраций электролита учитывают по этому веществу, определяя по отношению к нему числа переноса. Естественно, что в случае соединения иона с растворителем, числа переноса, вычисленные по индифферентной примеси, получаются иными, чем при расчете по растворителю. Эти числа переноса называют «истинными» в отличие от полученных при расчетах по растворителю и называемых «гитторфовыми». Знание «истинных» и «гитторфовых» чисел переноса позволяет вычислить гидратацию ионов. Работы Бушбека, Уошберна, Реми и др. доказали факт гидратации (сольватации) ионов, т. е. соединения ионов с молекулами воды (гидратация) или вообще растворителя (сольватация).

В. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Сопротивление электрическому току

§ 1. Разные материалы оказывают различное сопротивление электрическому току.

Лучше всего проводят ток металлическое серебро и медь, растворы же электролитов — гораздо хуже.

Согласно закону Ома, сопротивление R прямо пропорционально длине проводника l , обратно пропорционально сечению S и зависит от материала:

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

Здесь ρ , фактор пропорциональности, представляет «удельное сопротивление», т. е. сопротивление проводника, имеющего длину в 1 см и сечение в 1 см², и (при $t = \text{const}$) зависит исключительно от качества материала.

Чтобы дать представление о порядке величин удельного сопротивления различных материалов, приводим следующую таблицу.

Материал	Удельное сопротивление (в омах при 18° С)
Серебро	0,00000163
Медь	0,00000174
Алюминий	0,00000290
Ртуть	0,00009580
Графит	0,0028
5 ⁰ / ₀ водный раствор серной кислоты	4,8
5 ⁰ / ₀ водный раствор едкого натра	5,08
99,4 ⁰ / ₀ водный раствор серной кислоты	117,65

Все приведенные числа даны для одной и той же температуры. Это весьма важно для сравнения величин, так как сопротивление электрическому току изменяется с температурой, причем это изменение для металлов и для электролитов противоположно; в то время как сопротивление металлов уменьшается при понижении температуры, сопротивление электролитов уменьшается при ее повышении (приблизительно на 1—2,5⁰/₀ на каждый градус).

Электропроводность растворов

§ 2. Когда речь идет о растворах электролитов, то чаще говорят не о сопротивлении, а об электропроводности растворов.

Мерой электропроводности является количество электричества, выраженное в кулонах, которое за единицу времени проходит через электролит, т. е. электропроводность измеряется амперами.

Из курса физики известно, что:

$$J = \frac{E}{R},$$

где J — сила тока в амперах, E — электродвижущая сила в вольтах и R — сопротивление в омах.

Но само R по закону Ома равно:

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

откуда

$$J = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{E}{l} \cdot S.$$

Число амперов, которое проходит через слой электролита толщиной в 1 см, сечением 1 см², при падении потенциала в 1 вольт называется удельной электропроводностью:

$$\kappa = \frac{1}{\rho},$$

здесь χ — удельная электропроводность. Удельная электропроводность является величиной, обратной удельному сопротивлению.

Удельной электропроводностью называется электропроводность проводника, имеющего длину в 1 см и сечение в 1 см².

Измерение электропроводности

§ 3. Предположим, имеется элемент, который замкнут двумя проводами ACB и ADB . В этом случае на концах A и B обоих проводов будет одинаковая разность потенциала v_1 и v_2 , и по каждому из проводов пойдут токи, сила которых будет обратно пропорциональна сопротивлению провода (рис. 50).

Если какую-нибудь точку C одного провода соединить третьим проводом — «мостиком» — с какой-нибудь точкой D второго провода, то по мостику ток пойдет лишь в том случае, если потенциалы в точках C и D различны. Так как в обоих проводах ACB и ADB потенциалы

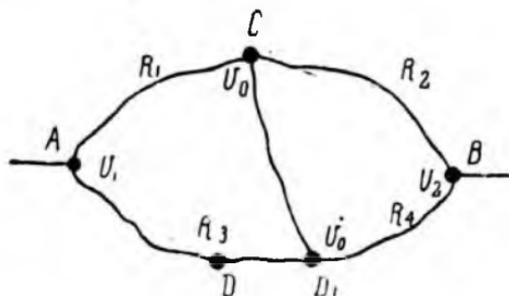


Рис. 50. Ветвление тока в установке мостика Уитсто

одинаково падают от v_1 до v_2 , то, закрепив один конец мостика в точке C и двигая другой его конец по второму проводу, мы всегда найдем некую точку D_1 , потенциал которой равен потенциалу точки C . Если в качестве мостика между точками C и D_1 включен гальванометр, то при этом положении его стрелка остается в покое.

Обозначив потенциал точек C и D_1 через v_0 , сопротивление отрезков AC , CB , AD_1 и D_1B соответственно через R_1 , R_2 , R_3 и R_4 , получим:

$$J_1 = \frac{v_1 - v_2}{R_1} = \frac{v_0 - v_2}{R_2}$$

$$J_2 = \frac{v_1 - v_0}{R_3} = \frac{v_0 - v_2}{R_4}$$

Разделив первое уравнение на второе, получаем:

$$\frac{R_3}{R_1} = \frac{R_4}{R_2},$$

или

$$\frac{\lambda_1}{R_2} = \frac{R_3}{R_4}.$$

Если известны R_3 и отношение $\frac{R_3}{R_4}$, то R_2 может быть вычислено:

$$R_1 = R_2 \cdot \frac{R_3}{R_4}.$$

Отметим, что нужно знать лишь отношение $\frac{R_3}{R_4}$, но не их абсолютные значения.

При определении электропроводности растворов нельзя пользоваться постоянным током, например от гальванического элемента, и в качестве нулевого инструмента — гальванометром, как это делают при определении сопротивления металлических проводников, потому что при прохождении постоянного тока наступает электролиз, электролит разлагается, и, следовательно, раствор изменяет свой состав и электропроводность.

Чтобы избежать разложения при определении электропроводности растворов электролитов, пользуются переменным током с большим числом

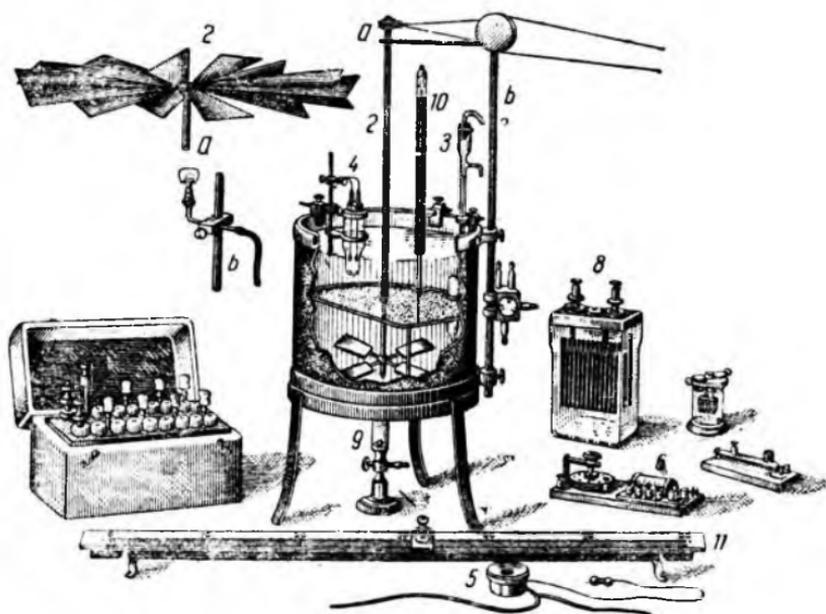


Рис. 51. Комплект установки для изучения электропроводности:

1—термостат; 2—мешалка; 3—терморегулятор; 4—сосуд для раствора; 5—телефонная трубка; 6—индукторий; 7—магазин сопротивлений; 8—аккумулятор; 9—микрорешетка; 10—термометр с делениями по $0,1^\circ$; 11—измерительная линейка.

перемен. Такой пульсирующий ток получают от вторичной обмотки спирали Румкорфа. Мостиком в этом случае служит телефон, который замолкает, тогда точки C и D_1 оказываются при одинаковом потенциале.

Испытуемый раствор помещают в особый сосуд, чаще всего с платиновыми электродами, погруженный в термостат.

На рисунке 51 изображены отдельные части установки, применяемой для определения электропроводности. Бак емкостью не меньше 8—10 л, обшитый войлоком для уменьшения потерь теплоты лучеиспусканием, служит термостатом — прибором, в котором автоматически поддерживается постоянная температура. Чтобы все слои воды имели одну и ту же температуру, в воду помещают мешалку — стержень, на нижнем конце которого, находящемся в воде, прикреплены изогнутые лопасти. Мешалки приводятся в движение или отдельным мотором (электрическим, воздушным,

водяной турбиной) или при помощи укрепленной на верхнем конце того же стержня многолопастной мельницей, приводимой в движение током воздуха от газовой горелки.

Автоматическая регулировка температуры достигается особыми терморегуляторами, например толуоловым.

Сосуды для растворов делаются разной формы.

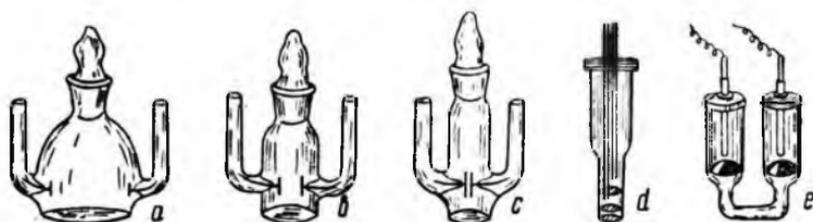


Рис. 52. Различные формы сосудов для изучения электропроводности растворов.

Так как при пользовании телефоном сопротивления меньше 10—15 и выше 1 000 омов определяются с трудом, то для жидкостей, хорошо проводящих, берут сосуды с электродами, далеко расставленными, а для плохо проводящих — сосуды со сближенными электродами, имеющими, кроме того, и большую поверхность.

Наиболее употребительные формы сосудов изображены на рисунке 52. Из них обращает на себя внимание сосуд, электроды которого подвижны и сообразно с характером исследуемого раствора могут быть сближены или отдалены друг от друга.

В качестве источника электрического тока чаще всего пользуются аккумуляторами, но можно употреблять любой гальванический элемент.

Для определения неизвестного сопротивления нет надобности знать абсолютные значения трех остальных сопротивлений, а нужно знать значение только одного, а для двух других — их отношение; это упрощает самое определение. Для получения

величины отношения $\frac{R_3}{R_4}$ берут проволоку одинакового сопротивления в любом месте, и, натянув ее на линейку с делениями (рис. 53), двигают по ней контакт C и отыскивают положение, при котором телефон замолкает. Отношение $\frac{R_3}{R_4}$ будет равно отношению длин проволоки от контакта до концов линейки.

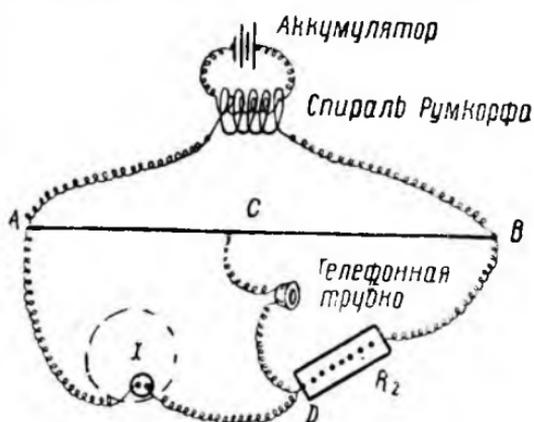


Рис. 53. Схема соединения отдельных частей установки для измерения электропроводности.

Рисунок 53 дает схему соединения отдельных частей установки. Прямая AB означает измерительную линейку, пунктирный круг условно обозначает термостат, в который погружается сосуд x с исследуемым раствором электролита, а буквой R_x — магазин сопротивлений, позволяющий вводить в правую сторону любое нужное число омов.

Удельная электропроводность растворов

§ 4. Изучение удельной электропроводности показывает, что по мере разбавления концентрированных растворов удельная электропроводность возрастает и, достигнув максимума, начинает постепенно уменьшаться, образуя иногда вторичный максимум, как это видно из диаграммы Кольрауша (рис. 54). Причина такого явления понятна: через электролиты ток проходит только посредством ионов. В сильно концентрированных растворах ионов очень мало; при постепенном разбавлении число их

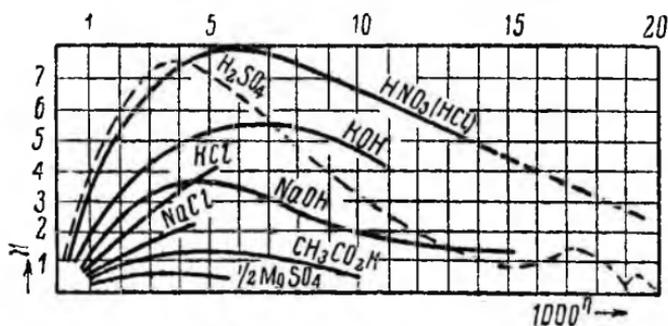


Рис. 54. Кривые удельной электропроводности.

в единице объема сначала возрастает быстрее, чем уменьшается общая концентрация электролита, но при дальнейшем разбавлении соотношение меняется, и удельная электропроводность начинает уменьшаться.

Положение максимума оказывается различным для разных электролитов и сдвигается для одного и того же электролита под влиянием изменения температуры. Кроме того, электролиты, обладающие малой растворимостью, не дают кривой с максимумом, а лишь нисходящую ветвь кривой.

Ввиду этой сложности отношений изучение удельной электропроводности не позволяет сделать каких-либо выводов общего характера.

Эквивалентная электропроводность растворов

§ 5. Другой результат получают при изучении эквивалентной электропроводности. Это — электропроводность слоя толщиной в 1 см, содержащего между электродами 1 грамм-эквивалент, причем сечение этого слоя может меняться.

Если 1 грамм-эквивалент растворен в 1 л, то для измерения эквивалентной электропроводности нужно взять электроды площадью 1 000 см²; если он растворен в 3 л, то электроды должны иметь площадь 3 000 см². Неизменным остается их расстояние друг от друга: оно всегда должно

равняться 1 см. При этих условиях между электродами всегда помещается 1 грамм-эквивалент электролита.

Эквивалентная электропроводность обозначается греческой буквой лямбда (Λ), причем внизу ставится число, показывающее объем (в литрах), в котором содержится 1 грамм-эквивалент электролита. Например, Λ_{10} означает эквивалентную электропроводность 0,1*N* раствора электролита.

Отсюда можно видеть, в каком отношении находятся величины удельной и эквивалентной электропроводностей одного и того же раствора.

Электропроводность раствора электролита определяется из закона Ома:

$$L = \gamma \frac{S}{l}.$$

Пусть раствор электролита содержит *C* грамм-эквивалентов на литр. Тогда по определению эквивалентной электропроводности $L = \Lambda$, если $S = \frac{1000}{C}$ = 1000 *v*

(*v* — разбавление, т. е. количество литров раствора, содержащего 1 грамм-эквивалент), $l = 1$. Отсюда получим:

$$\Lambda = \frac{1000\gamma}{C} = 1000\gamma v.$$

Исследования Кольрауша, Аррениуса, Оствальда, Леблана и др. установили, что эквивалентная электропроводность электролитов в водных растворах возрастает с разведением, стремясь к некоторому пределу, достигаемому при бесконечном разведении.

Нанесенные на диаграмму кривые эквивалентной электропроводности оказываются чрезвычайно похожими, а для некоторых электролитов почти совпадающими (рис. 55).

Это сходство форм кривых указывает на существование какой-то закономерной связи между величиной эквивалентной электропроводности и разбавлением.

Предел, к которому стремится эквивалентная электропроводность по мере разбавления, различен для разных электролитов.

Буква η на диаграмме (рис. 55) означает количество грамм-эквивалентов в 1 см³ и 1000 η — число грамм-эквивалентов в 1 л. Отсюда видно, что:

$$\eta = \frac{1}{1000 \cdot v}$$

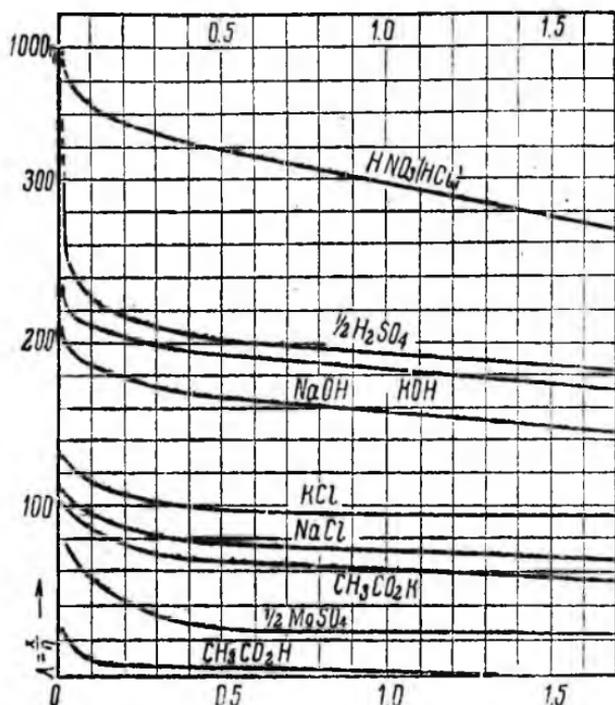


Рис. 55. Кривые эквивалентной электропроводности.

Иногда бывает целесообразно выразить эквивалентную электропроводность через η . В этом случае предыдущая формула получает вид

$$\Lambda = \frac{z}{\eta}.$$

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении

§ 6. Большое значение имеет величина эквивалентной электропроводности при бесконечно большом разбавлении, так как в этом случае взаимодействие между ионами в силу их удаленности друг от друга практически равно нулю, и величина электропроводности зависит только от индивидуальных свойств ионов (и, конечно, растворителя).

Определить электропроводность при бесконечном разбавлении (Λ_{∞}) экспериментально не представляется возможным, так как нельзя достигнуть бесконечно большого

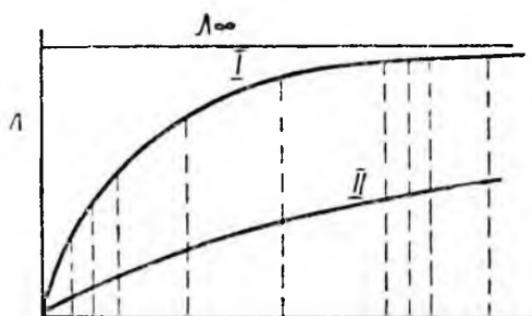


Рис. 56. Кривые электропроводности сильной (I) и слабой (II) кислот.

разбавления, однако возможно вычислить предел, к которому стремится эквивалентная электропроводность по мере разбавления раствора.

С этой целью измеряют эквивалентные электропроводности растворов интересующего электролита, полученных последовательным разбавлением, и найденные величины наносят на диаграмму.

Изучая ход кривых (рис. 56), можно видеть, что электролиты разделяются на две группы. Для одной группы сильных электролитов предел почти достигается при разбавлении в 10 000 л на 1 грамм-эквивалент. Иначе ведут себя слабые электролиты, кривая электропроводности которых непрерывно повышается при всех доступных исследованию концентрациях. Для таких электролитов величина Λ_{∞} может быть найдена только косвенным путем; пользуясь законом Кольрауша. Таблица 42 дает значения эквивалентной электропроводности некоторых электролитов. В некоторых работах встречается термин «молекулярная электропроводность». Очевидно, что для бинарных одновалентных электролитов эквивалентная и молекулярная электропроводности совпадают. Для электролитов с n -валентными ионами в пределе $\mu_{\infty} = n\Lambda_{\infty}$, где μ (греческая буква «ми») — обычное обозначение молекулярной электропроводности.

Формула Аррениуса для электропроводности растворов электролитов

§ 7. Аррениусу принадлежит вывод формулы для электропроводности растворов электролитов, которая имеет фундаментальное значение. Эта формула связывает эквивалентную электропроводность со степенью диссоциации электролита и скоростями движения ионов.

Эквивалентная электропроводность при 18°

Гр.-экв.											Литр
	литр.	KCl	NaCl	KNO ₃	AgNO ₃	$\frac{1}{2}$ CuSO ₄	$\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄	HCl	CH ₃ COOH	KOH	NH ₄ OH
5	—	42,7	—	37,8	—	135,0	152,2	0,28	105,8	0,20	0,2
3	88,3	56,5	61,3	48,1	—	166,8	215,0	0,54	140,6	0,36	0,33
2	92,6	64,8	69,4	55,8	—	183,0	254	0,80	160,8	0,53	0,5
1	98,3	74,3	80,5	67,8	25,8	198	301	1,32	184	0,89	1
0,5	102,4	80,9	89,2	77,8	—	205	327	2,01	197	1,35	2
0,2	108,0	87,7	98,7	88,1	37,7	214	342	3,24	206	2,30	5
0,1	112,0	92,0	104,8	94,3	43,9	225	351	4,60	213	3,3	10
0,05	115,8	95,7	109,9	99,5	51,2	253	360	6,48	219	4,6	20
0,02	120,0	99,6	115,2	—	62,4	286	367	10,4	225	7,1	50
0,01	122,4	102,0	118,2	107,8	71,7	308	370	14,3	228	9,6	100
0,005	124,4	103,8	120,5	110,0	81,0	330	373	20,0	230	13,2	200
0,002	126,3	105,6	122,6	112,1	91,9	351	376	30,2	(233)	20,6	500
0,001	127,3	106,5	123,6	113,2	98,5	361	(377)	41	(234)	28,0	1 000
0,0005	128,1	107,2	124,4	113,9	103,5	(368)	—	57	—	38,0	2 000
0,0002	128,8	107,8	125,2	114,6	107,9	—	—	80	—	53	5 000
0,0001	129,1	108,1	125,2	115,0	110,0	—	—	107	—	(66)	10 000

Для простоты вывода возьмем бинарный электролит, состоящий из двух одновалентных ионов. Раствор содержит c грамм-эквивалентов на литр; степень диссоциации электролита равняется α .

Через u_k и u_a обозначим скорости катиона и аниона в см/сек. Этот электролит находится в цилиндрической трубке, имеющей сечение, равное S см², между электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии l сантиметров. К электродам приложена разность потенциалов в E вольт (рис. 57). Скорости, которые приобретают ионы под влиянием падения потенциала в E вольт на l сантиметров, равны:

$$u_k = U_k \cdot \frac{E}{l} \quad u_a = U_a \cdot \frac{E}{l},$$

где U_k , U_a — абсолютные скорости катиона и аниона, т. е. скорости ионов в см/сек. при падении потенциала в 1 вольт на 1 см.

Рассмотрим, какие изменения произойдут в растворе электролита при пропускании тока в течение одной секунды. Через какое-либо, произвольно выбранное, сечение AA_1 пройдут в 1 секунду все катионы, отстоящие от этого сечения на расстоянии u_k и меньше, т. е. находящиеся в объеме $S \cdot u_k$ см³, и все анионы, отстоящие от AA_1 на расстоянии u_a и меньше, т. е. находящиеся в объеме $S \cdot u_a$ см³. В 1 см³ раствора

содержится $\frac{\alpha c}{1000}$ катионов и анионов. Следовательно, через пло-

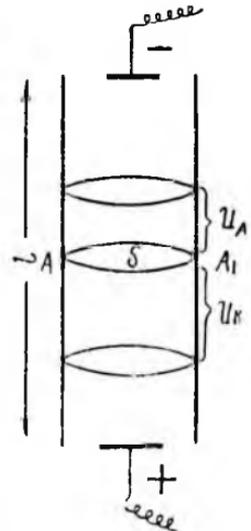


Рис. 57.

площадку перешло катионов:

$$S \cdot u_k \cdot \frac{ac}{1000}$$

и анионов:

$$S \cdot u_a \cdot \frac{ac}{1000}.$$

Общее число ионов в грамм-эквивалентах, пересекших площадку, будет равняться:

$$\frac{Sac}{1000} (u_k + u_a).$$

Вводя абсолютные скорости ионов, получим для общего числа перенесенных ионов:

$$\frac{Sac}{1000} \cdot \frac{E}{l} (U_k + U_a).$$

Так как с одним грамм-эквивалентом связано F кулонов электричества, то в 1 секунду ионами перенесено следующее количество электричества в кулонах:

$$F \cdot \frac{Sac}{1000} \cdot \frac{E}{l} (U_k + U_a).$$

Количество кулонов, протекающих в течение 1 секунды, определяет силу тока J в амперах, следовательно:

$$J = F \cdot \frac{Sac}{1000} \cdot \frac{E}{l} (U_k + U_a). \quad (I)$$

По закону Ома:

$$J = \frac{E}{R}$$

и так как

$$\frac{1}{R} = z \frac{S}{l},$$

то

$$J = \frac{zSE}{l}. \quad (II)$$

Приравнявая уравнения (I) и (II), получим:

$$\frac{zSE}{l} = \frac{FacS}{1000} \cdot \frac{E}{l} (U_k + U_a),$$

или после сокращения:

$$z = \frac{c}{1000} zF (U_k + U_a).$$

По определению эквивалентной электропроводности

$$\Lambda_v = \frac{1000 \kappa}{c},$$

а следовательно:

$$\Lambda_v = \alpha F (U_k + U_a).$$

Таким образом, эквивалентная электропроводность пропорциональна степени электролитической диссоциации и сумме абсолютных скоростей катиона и аниона; коэффициентом пропорциональности является постоянная Фарадея.

Из уравнения Аррениуса вытекает ряд важных следствий, к рассмотрению которых мы и переходим.

Закон Кольрауша

§ 8. Кольрауш показал, что если сравнить эквивалентные электропроводности разных электролитов при бесконечном разбавлении, то замечается следующая закономерность. Если брать для сравнения, например, соли калия и натрия разных кислот, то электропроводности солей калия и натрия одной и той же кислоты отличаются на постоянную величину. Так, электропроводность при бесконечном разбавлении сернокислых солей для калия, выраженная в обратных омах, равна 132,7, а для натрия—111,5; хлорноватокислых соответственно — 119,4 и 98,2, разность в обоих случаях равна $\Delta = 21,2$. Можно сравнивать электропроводность солей одного и того же металла, но разных кислот. Закономерность получится та же. Так, эквивалентные электропроводности при бесконечном разбавлении хлористого и азотнокислого натрия соответственно равны 109,0 и 105,2, а хлористого и азотнокислого калия равны $\Delta = 3,8$.

Результат можно представить алгебраически в форме:

$$\Delta = \Lambda_{\infty}(\text{KCl}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaCl}) = 130,1 - 109 = 21,1$$

$$\Delta = \Lambda_{\infty}(\text{KNO}_3) - \Lambda_{\infty}(\text{NaNO}_3) = 126,3 - 105,2 = 21,1$$

с другой стороны:

$$\Delta = \Lambda_{\infty}(\text{KCl}) - \Lambda_{\infty}(\text{KNO}_3) = 130,1 - 126,3 = 3,8$$

$$\Delta = \Lambda_{\infty}(\text{NaCl}) - \Lambda_{\infty}(\text{NaNO}_3) = 109 - 105,2 = 3,8.$$

Найденная Кольраушем закономерность может быть понята как результат того, что эквивалентная электропроводность является аддитивным свойством электролита (*addo* — латинское слово и означает «складываю», «прибавляю», «суммирую»), т. е. является суммой двух независимых величин, а именно суммой электропроводностей аниона и катиона:

$$\Lambda_{\infty} = l_k + l_a,$$

где l_k и l_a — электропроводности катиона и аниона, названные также подвижностями катиона и аниона. В этом состоит открытый Кольраушем закон независимого перемещения ионов.

В таблице 43 приведены для иллюстрации некоторые данные Кольрауша.

Катион \ Анион		К		Na		Li		Тl
			Δ		Δ		Δ	
Cl		130,10	21,1	109,0	10,1	98,9	32,6	131,5
	Δ	3,8		3,8		3,8		3,8
NO ₃		126,3	21,1	105,2	10,1	95,1	32,6	127,7
	Δ	27,8		23,7		27,8		
JO ₃		98,5	21,1	77,4	10,1	67,3		
	Δ	12,75		12,75				
F		111,25	21,1	90,15				112,6

Из предположения Кольрауша существования независимой электропроводности отдельных ионов вытекает, что, зная электропроводность трех электролитов, можно вычислить электропроводность четвертого. Совпадение вычисления с опытными данными могло бы доказать справедливость закона, и это действительно имеет место.

Независимую электропроводность ионов K^+ , Na^+ , Cl^- , F^- обозначим буквой l с соответствующим значком: l_{K^+} , l_{Na^+} , l_{Cl^-} и l_{F^-} .

Эти ионы могут дать четыре соли: KCl , $NaCl$, KF , NaF .

Экспериментально найдены $\Lambda_{\infty KCl}$, $\Lambda_{\infty NaCl}$, $\Lambda_{\infty KF}$.

Требуется вычислить, чему равна $\Lambda_{\infty NaF}$.

По Кольраушу:

$$\Lambda_{\infty KCl} = l_{K^+} + l_{Cl^-}$$

$$\Lambda_{\infty NaCl} = l_{Na^+} + l_{Cl^-},$$

откуда:

$$\Lambda_{\infty KCl} - \Lambda_{\infty NaCl} = l_{K^+} - l_{Na^+}.$$

Но для фтористого калия также можно написать:

$$\Lambda_{\infty KF} = l_{K^+} + l_{F^-}.$$

Вычитая из этого уравнения предыдущее, получаем:

$$\Lambda_{\infty KF} - \Lambda_{\infty KCl} + \Lambda_{\infty NaCl} = l_{Na^+} + l_{F^-}.$$

Следовательно:

$$l_{Na^+} + l_{F^-} = \Lambda_{\infty NaF}.$$

Подставляя значения, имеем:

$$\Lambda_{\infty NaF} = 111,25 - 130,1 + 109 = 90,25.$$

Изучение хода кривой эквивалентной электропроводности NaF также приводит к величине 90,25, чем доказывается закон аддитивности.

Аналогично может быть вычислена недоступная измерению и экстраполяции Λ_{∞} для слабого электролита, например, уксусной кислоты (CH_3COOH) по трем легко определяемым величинам:

$$\Lambda_{\infty CH_3COOH} = \Lambda_{\infty CH_3COONa} + \Lambda_{\infty HCl} - \Lambda_{\infty NaCl}$$

$$\Lambda_{\infty CH_3COOH} = 78,2 + 380,5 - 108,7 = 350 \text{ омв.}$$

Заметим, что закон аддитивности был открыт Кольраушем до создания Аррениусом теории электролитической диссоциации, но лишь после нее он получил рациональное объяснение.

Подвижность ионов

§ 9. Выше было показано, что эквивалентная электропроводность определяется выражением:

$$\Lambda_v = \alpha F (U_k + U_a).$$

Если $v \rightarrow \infty$, то $\alpha \rightarrow 1$ и $\Lambda_v \rightarrow \Lambda_\infty$.

Следовательно, эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении будет равняться:

$$\Lambda_\infty = F (U_k + U_a),$$

или

$$\Lambda_\infty = F U_k + F U_a.$$

По закону Кольрауша мы имели:

$$\Lambda_\infty = l_k + l_a.$$

Следовательно, подвижность ионов, сумма которых определяет эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении, представляет произведение из постоянной Фарадея на абсолютную скорость ионов:

$$l_k = F U_k \quad l_a = F U_a.$$

Отсюда находим:

$$\frac{l_k}{l_a} = \frac{U_k}{U_a}.$$

Из изучения чисел переноса следует, что отношение скоростей ионов может быть экспериментально определено измерением убылей концентраций у электродов, а именно:

$$\frac{U_k}{U_a} = \frac{\Delta_a}{\Delta_k} = \frac{1-n}{n},$$

отсюда:

$$\frac{1-n}{n} = \frac{l_k}{l_a}.$$

А так как имеется другое уравнение:

$$\Lambda_\infty = l_k + l_a,$$

в котором Λ_∞ также может быть определена, как указано выше, то можно вычислить и подвижность и действительные скорости отдельных ионов. Прибавив по единице к обеим сторонам уравнения:

$$\frac{1-n}{n} = \frac{l_k}{l_a},$$

получим:

$$n = \frac{l_a}{l_a + l_k}.$$

Окончательно получаем:

$$l_{\alpha} = n \cdot \Lambda_{\infty}$$

и

$$l_k = (1 - n) \cdot \Lambda_{\infty}$$

Оба множителя в правой части уравнения можно считать известными, поскольку существуют простые методы их определения экспериментальным путем. Значения даны в таблице 44.

Таблица 44

Подвижности ионов l_k и l_{α} при бесконечном разбавлении для $t = 18^{\circ}\text{C}$

H ⁺ ==315				
Li ⁺ ==33,4	Na ⁺ ==43,2	K ⁺ ==64,4	Rb ⁺ ==67,5	Cs ⁺ ==68,7
NH ₄ ⁺ ==64	Tl ⁺ ==66,0	Ag ⁺ ==54,3		
$\frac{1}{2}$ Mg ⁺⁺ ==45	$\frac{1}{2}$ Ca ⁺⁺ ==51	$\frac{1}{2}$ Sr ⁺⁺ ==51	$\frac{1}{2}$ Ba ⁺⁺ ==55	$\frac{1}{2}$ Ra ⁺⁺ ==58
$\frac{1}{2}$ Zn ⁺⁺ ==55	$\frac{1}{2}$ Cd ⁺⁺ ==46	$\frac{1}{2}$ Cu ⁺⁺ ==45	$\frac{1}{2}$ Pb ⁺⁺ ==61	$\frac{1}{2}$ Fe ⁺⁺ ==46
$\frac{1}{3}$ Fe ⁺⁺ ==43				
OH ⁻ ==174				
F ⁻ ==46,6	Cl ⁻ ==65,5	Br ⁻ ==67,0	J ⁻ ==66,5	
	ClO ₃ ⁻ ==55	BrO ₃ ⁻ ==58,2	JO ₃ ⁻ ==33,9	
	ClO ₄ ⁻ ==33,9		JO ₄ ⁻ ==48	MnO ₄ ⁻ ==53,4
NO ₃ ⁻ ==62	CNS ⁻ ==56,6	CH ₃ COO ⁻ ==35		
$\frac{1}{2}$ SO ₄ ⁻⁻ ==68,3	$\frac{1}{2}$ C ₂ O ₄ ⁻⁻ ==63	$\frac{1}{2}$ CO ₃ ⁻⁻ ==60	$\frac{1}{2}$ C ₂ O ₄ ⁻⁻ ==72	

Абсолютная скорость ионов

§ 10. Пользуясь значениями подвижностей ионов, определенных из электропроводности, можно вычислить абсолютную скорость ионов.

Мы видели, что

$$l = FU,$$

отсюда

$$U = \frac{l}{F} = \frac{l}{96\,500} = 0,00001036 \frac{\text{см}}{\text{сек.}} / \frac{\text{вольт}}{\text{см}}.$$

В таблице 45 даются абсолютные скорости ионов при 18°C .

Таблица 45

Ион	Абсолютная скорость	Ион	Абсолютная скорость
H ⁺	0,003262	Ag ⁺	0,000562
Li ⁺	0,000339	OH ⁻	0,001803
Na ⁺	0,000448	Cl ⁻	0,000679
K ⁺	0,000667	NO ₃ ⁻	0,000642
NH ₄ ⁺	0,000663	ClO ₃ ⁻	0,000570

Легко вычислить скорость любого иона, пользуясь таблицами подвижности.

Непосредственное измерение скорости ионов

§ 11. До настоящего времени осуществлено много попыток непосредственного измерения скорости движения ионов

Первые попытки в этом направлении были сделаны Лоджем (1885) и Массоном (1889). Два сосуда соединялись трубкой, наполненной желатиновым студнем, который содержит соль, например KCl , для которой надо измерить скорость ионов, в определенной концентрации. Трубка с обеих сторон входит отверстиями в склянки, в которых близ самых отверстий трубки находятся электроды.

В одном из подобных опытов Лодж определял скорость водородного иона. С этой целью он наполнял оба сосуда слабой серной кислотой, а трубку — желатиной, содержащей хлористый натрий и фенолфталеин, слегка окрашенный щелочью. Скорость движения водородного иона определялась как частное от деления длины обесцветившегося участка трубки с фенолфталеином на время от момента замыкания тока до момента наблюдения.

Очень удобно следить за движением цветных ионов. Скорость таких ионов определял Массон, помещая в сосуда соединения меди, хромовой кислоты и т. п. Нернст для определения скорости движения употреблял сосуд в виде латинской буквы U (рис. 58). Если налить в такой сосуд интенсивно окрашенный раствор $KMnO_4$, а сверху раствор селитры и пропустить ток, то будет отчетливо видно перемещение окрашенного иона MnO_4^- . Нужно только, чтобы при вливании растворов граница не оказалась размытой.

Приборы U-образной формы, значительно усовершенствованные различными исследователями, нашли в настоящее время широкое распространение при изучении коллоидных систем, что будет рассмотрено ниже.

§ 12. В приведенных выше числах, дающих скорость движения ионов, поражает их незначительная величина. Самый быстрый ион водорода движется со скоростью всего лишь 0,033 мм в секунду. Вспомним, что скорость молекулы газообразного водорода при давлении в 1 атм. равна приблизительно 1 800 м в секунду. Очевидно, что причина столь незначительной скорости зависит от колоссального сопротивления среды, причем движущийся ион испытывает сопротивление не только со стороны растворителя, но и со стороны других ионов и молекул растворенного вещества.

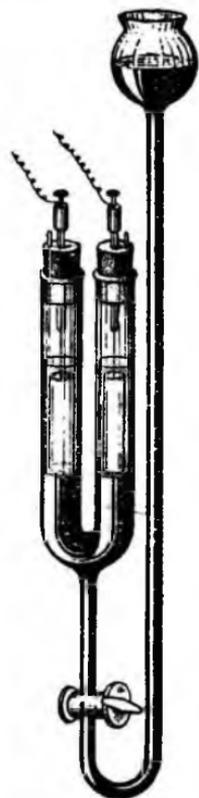


Рис. 58. Аппарат Нернста.

Зависимость электропроводности от вязкости

§ 13. Известно, что скорость диффузии одного и того же вещества весьма сильно зависит от свойства растворителя, и эта зависимость теоретически найдена Эйнштейном, который показал, что коэффициент

диффузии является функцией вязкости жидкости:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

Естественно было ожидать, что и электропроводность электролитов, поскольку она является следствием движения ионов к полюсам через массу растворителя, при прочих равных условиях будет зависеть от вязкости последнего.

Действительно, такая зависимость обнаружена Писаржевским и Вальденом, которые выразили ее следующей эмпирической формулой:

$$\Lambda_{\infty} \cdot \eta = \text{const},$$

где η — вязкость растворителя, а значение постоянной зависит от природы растворенного вещества и не зависит ни от природы растворителя, ни от температуры. Значение этой постоянной для бинарных электролитов лежит в пределах 0,5—1,0.

Постоянство произведения $\Lambda_{\infty} \cdot \eta$ в разных растворителях Вальден показал в своих классических исследованиях электропроводности иоди-стого тетрагидраммония в различных растворителях. Некоторые из его данных приводятся в следующей таблице.

Таблица 46

Растворитель	$\eta_{25^{\circ}}$	Λ_{∞}	$\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{25^{\circ}}$
CH_3COCH_3	0,00316	225	0,711
CH_3OH	0,00580	124	0,719
CH_3CN	0,00346	200	0,692
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	0,0182	40	0,728
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	0,0125	56,5	0,706
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	0,0193	36	0,645

Если состав иона в растворе по тем или иным причинам изменяется, например уменьшается степень гидратации, то следует ожидать отступлений от правила Вальдена. Эти отступления, однако, могут оказаться замаскированными одновременным изменением диэлектрической постоянной среды, которая оказывает влияние на степень диссоциации электролита.

Формула Аррениуса для определения степени диссоциации методом электропроводности

§ 14. Для эквивалентной электропроводности Λ_v была выведена формула:

$$\Lambda_v = \alpha F (U_k + U_a) = \alpha (l_k + l_a).$$

С другой стороны, эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении Λ_{∞} равняется:

$$\Lambda_{\infty} = F (U_k + U_a) = l_k + l_a.$$

Делением первого уравнения на второе получим уравнение Аррениуса для определения степени электролитической диссоциации из электропроводности:

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_{\infty}}.$$

Эквивалентная электропроводность Λ_{ν} вычисляется из удельной, а эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении вычисляется по закону Кольрауша.

Вычисление i по данным электропроводности

§ 15. Связь между коэффициентом i и α устанавливается уравнением Аррениуса:

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1).$$

Для простейшего случая бинарного электролита ($\nu = 2$) имеем:

$$i = 1 + \alpha.$$

Так как α легко получается из наблюдения над электропроводностью, то легко вычислить i .

Нижеследующая таблица показывает, насколько i , вычисленное по данным электропроводности, совпадает с экспериментально найденным по методу осмотического давления (плазмолизом) и по криоскопическому методу.

Таблица 47

Вещество	Концентрация в молях на литр	По осмотическому давлению	По криоскопическому методу	Вычисленное по электропроводности
Тростниковый сахар	0,3	1,00	1,08	—
CH ₃ COOH	0,33	—	1,04	1,01
KCl	0,14	1,81	1,93	1,86
LiCl	0,13	1,92	1,94	1,84
MgSO ₄	0,38	1,25	1,20	1,35
Ca(NO ₃) ₂	0,18	2,48	2,47	2,46
SrCl ₂	0,18	2,69	2,52	2,51
K ₄ Fe(CN) ₆	0,356	3,09	—	3,07

Совпадение вычисленных и экспериментально найденных значений очень близкое, так что, не производя чрезвычайно кропотливых и трудных определений осмотического давления, можно с большой точностью вычислить его из данных по электропроводности. Между тем надо помнить, что осмотическое давление солевых растворов играет первостепенную роль в физиологических процессах.

ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Работы Каблукова, Вальдена и др.

§ 16. Все вышеизложенное основано на классической теории Аррениуса, разработанной для водных растворов. Изучение поведения электролитов в других растворителях позволило выяснить значение среды.

Первые исследования в этой области принадлежат И. А. Каблукову, который исследовал электропроводность хлористого водорода в различных органических растворителях (1889). Дж. Дж. Томсон (1893) и Нернст (1894) высказали мнение, что электропроводность зависит от величины диэлектрической постоянной растворителя. Это непосредственно вытекало из экспериментальных данных И. А. Каблукова.

Электропроводность HCl

Растворитель	V	Δ	D
Вода	100	370	81,7
Метиловый алкоголь	97,16	117,06	35,4
Этиловый »	100,0	27,17	25,4
Изобутиловый »	136,3	3,00	10,9
Этиловый эфир	3,25	0,00004	4,37
Бензол	—	исчезающе мала	2,29

Многочисленные исследования электропроводности в разнообразных неорганических и органических растворителях были произведены Вальденом и его сотрудниками (Центнершвер и др., 1905 и след.), а также В. А. Плотниковым, Каррара, А. Н. Сахановым и др. В своих работах Вальден часто применял иодистые соли тетраметиламмония, тетраэтиламмония и тетраизоамиламмония, которые, как оказалось, обладают хорошей растворимостью в органических и во многих неорганических растворителях (жидкий SO₂, жидкая HCN и др.).

На основании добытых данных Вальден вывел количественную зависимость между диэлектрическими постоянными растворителей и теми их объемами, в которых надо растворить моль каких-либо однопипных веществ, чтобы степень диссоциации их, вычисленная из электропроводности, оказалась одинаковой. Формула Вальдена имеет вид:

$$D_1 \sqrt[3]{v_1} = D_2 \sqrt[3]{v_2} = \dots = D_n \sqrt[3]{v_n} = \text{const},$$

или

$$D \cdot C^{-\frac{1}{3}} = K.$$

Степень точности формулы Вальдена можно видеть из пересчета его измерений степени диссоциации иодистого тетраэтиламмония в разных растворителях, помещенных в следующей таблице (см. табл. 49).

Степень диссоциации

Растворитель	D	C		
		0,01	0,001	0,00005
Вода	81,7	0,91	0,98	0,99
Нитрометан	39	0,78	0,92	0,93
Фурфуральдегид	38	0,77	0,91	0,93
Ацетонитрил	36	0,74	0,90	0,92
Метилтиоцианат	34,5	0,77	0,89	0,91
Метиловый алкоголь	34	0,73	0,88	0,90
Этиловый	22	0,54	0,78	0,82
Ацетон	21	0,50	0,74	0,80
Ацетилобромид	16,2	0,47	0,73	0,76

Пересчет дает значения K (для случая $\alpha = 0,91$): для воды: $K = 81,7 \cdot 0,01^{-1/2} = 379$ для фурфуральдегида: $K = 38 : 0,001^{-1/2} = 380$ для метилтиоцианата. $K = 34,5 : 0,0005^{-1/2} = 410$.

§ 17. Изучение эквивалентной электропроводности веществ в неводных растворителях показало (И. А. Каблуков), что в противоположность тому, что имеет место в случае водных растворов, в некоторых случаях наблюдаются уменьшение эквивалентной электропроводности с разбавлением, перегибы кривой и т. п.

Открытые И. А. Каблуковым явления были позднее подтверждены исследованиями Льюиса (электропроводность иодистого калия в расплавленном иоде), Саханова и других исследователей.

Все изложенные выше факты указывают на сложное физико-химическое взаимодействие растворителя и растворенного вещества, неизбежность которого подчеркивал Д. И. Менделеев в противовес механистическому воззрению Аррениуса — Оствальда.

Определение электропроводности

§ 18. Для того чтобы найти удельную электропроводность, следовало бы построить сосуд, в котором электроды точно равнялись по площади в 1 см^2 , были строго параллельны и находились на расстоянии точно 1 см . В этом случае найденное сопротивление R сразу дало бы величину удельной электропроводности $\kappa = \frac{1}{R}$, выраженную в обратных омах

Можно было бы, конечно, удовлетвориться сосудом с электродами не обязательно в 1 см^2 и отстоящими не обязательно на 1 см друг от друга, но все же их площадь должна была бы быть совершенно точно измерена, так же, как и расстояние между ними. Чтобы найти удельную электропроводность, нужно было бы рассчитать ее по закону Ома.

Несомненно, таким путем должны были идти первые исследователи в области электропроводности.

Таким способом Кольраушем и некоторыми другими точно определены удельные электропроводности некоторых растворов электролитов.

Однако построение такого сосуда представляет огромные затруднения. После работ Кольрауша это стало излишним, и мы можем пользоваться сосудами с электродами любой площади, отстоящими на произвольном расстоянии.

Для того чтобы получать вполне правильные результаты с такими сосудами, мы должны лишь строго определить «постоянную» сосуда, его «емкость сопротивления».

Предположим, что в сосуд с электродами любого устройства влит раствор, удельное сопротивление которого равно ρ . Тогда по закону Ома сопротивление слоя раствора между электродами в сосуде равно:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{s}.$$

R определяется опытом, путем введения сосуда в одно из плеч мостика Уинстона; если же, кроме того, нам известно ρ и χ , то мы можем вычислить значение дроби $\frac{l}{s}$ — этой «постоянной прибора»:

$$\frac{l}{s} = \frac{R}{\rho} = R \cdot \chi.$$

В дальнейшем приходится заботиться только о том, чтобы не изменить расстояния и площади электродов сосуда. Тогда, вливая в него другой раствор с неизвестным удельным сопротивлением и определяя сопротивление слоя, получим другое сопротивление R_x . Удельное сопротивление нового раствора равно:

$$\rho_x = \frac{R_x}{\left(\frac{l}{s}\right)},$$

а удельная электропроводность равна:

$$\chi_x = \frac{\left(\frac{l}{s}\right)}{R_x}.$$

Но $\frac{l}{s}$ определено по раствору с известной χ , и, следовательно, χ_x может быть вычислена.

В частном случае, когда в качестве раствора с известной удельной электропроводностью применяют раствор хлористого калия, формула принимает следующий вид:

$$\chi_x = \frac{R_{\text{KCl}} \cdot \chi_{\text{KCl}}}{R_x}.$$

Для установления постоянной сосуда при определении электропроводности пользуются найденными Кольраушем и другими исследователями величинами удельной электропроводности некоторых веществ.

Следующая таблица дает значения удельных электропроводностей при различных температурах наиболее употребительных растворов.

Таблица 50

Раствор t° C	30% H ₂ SO ₄ , уд. вес 1,223	1 N KCl	$\frac{1}{10}$ N KCl	$\frac{1}{50}$ N KCl	$\frac{1}{100}$ N KCl
15°	0,7028	0,09252	0,01048	0,002243	0,001147
18°	0,7398	0,09827	0,01120	0,002397	0,001225
21°	0,7768	0,10400	0,01191	0,002553	0,001305
25°	0,8257	0,11180	0,01288	0,002765	0,001413

Кроме этих растворов, употребляют насыщенный раствор хлористого натрия, для которого $\chi_{18^\circ} = 0,2161$, и насыщенный раствор гипса, для которого $\chi_{18^\circ} = 0,001891$.

Электропроводность воды

§ 19. Когда при работе требуется большая точность, то необходимо принимать во внимание электропроводность самой воды (или другого растворителя).

Диаграмма удельной электропроводности, помещенная на стр. 220 (рис. 54), показывает, что для очень разбавленных растворов χ представляет незначительную величину, между тем как электропроводность самого растворителя, в частности воды, и в концентрированных и в разбавленных растворах остается почти одинаковой. Если при большой электропроводности растворенного вещества ею можно пренебречь, то при работе с разведенными растворами она уже может совершенно исказить результаты. В зависимости от степени очистки, от условий хранения и пользования вода имеет разную электропроводность. Эта разница объясняется примесями, содержащимися в воде.

Самая чистая вода была получена Кольраушем и Гейдвейлером перегонкой под уменьшенным давлением дистиллированной воды прямо в сосуд для определения электропроводности.

Для этой воды $\chi_{18^\circ} = 4 \cdot 10^{-8}$ или $\rho_{18^\circ} = 25\,000\,000$ омов. Чтобы оценить это сопротивление, вспомним, что удельное сопротивление меди равно 0,00000175 ома. Легко вычислить, что медная проволока сечением 1 см² будет иметь такое сопротивление, как вода Кальрауша, при длине в

$$\frac{25 \cdot 10^6}{175 \cdot 10^{-8}} \text{ см} = \frac{25 \cdot 10^6 \cdot 10^8}{175 \cdot 100 \cdot 1000} \text{ км},$$

или почти в 140 млн. км. Такая вода, постояв некоторое время, поглощает углекислоту и аммиак из воздуха, в нее могут попадать имеющиеся повсюду соли натрия и т. п., и ее электропроводность возрастает во много раз. Даже хорошо закрытая вода меняет свою электропроводность, так как извлекает из стекла сосуда соли — выщелачивает стекло.

При изучении электропроводности готовят воду специальной очистки, для чего перегоняют уже дистиллированную воду из колбы, куда прибавляют немного KMnO_4 для разрушения органических примесей. Приемник перед этим хорошо пропаривают. Собирают только среднюю фракцию (приблизительно половину взятой воды) и отбрасывают первую четверть, всегда содержащую CO_2 и NH_3 , и последнюю. Таким способом приготовленная вода обладает электропроводностью $\chi = 0,5 \cdot 10^{-6}$ до $\chi = 1,5 \cdot 10^{-6}$ и пригодна для работ достаточно тонких, например для определения константы диссоциации кислот.

Данные о подвижности ионов водорода и гидроксила могут быть использованы для вычисления концентрации ионов водорода в воде.

По данным Кольрауша и Гейдвейлера, удельная электропроводность воды (18°):

$$\chi = 4 \cdot 10^{-8},$$

Литр воды, помещенный между электродами, отстоящими на 1 см, имел бы электропроводность:

$$L = 1\,000 \cdot \kappa = 4 \cdot 10^{-5}.$$

Если бы в воде концентрации H^+ и OH^- были равны 1 грамм-иону в литре, то электропроводность равнялась бы:

$$L = 315 + 174 = 489,$$

отсюда

$$C_{H^+} = C_{OH^-} = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{489} = 0,82 \cdot 10^{-7}.$$

Таким образом число ионов водорода (и гидроксила) в одном литре воды составляет очень малую долю грамм-молекулы, но все же очень велико по абсолютному значению.

Можно легко сосчитать, сколько ионов водорода приходится на 1 мм³ воды. Это число равняется:

$$\frac{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 0,82 \cdot 10^{-7}}{1\,000\,000} = 49\,692 \cdot 10^6,$$

т. е. равно почти 50 миллиардам.

Применение методов электропроводности в лабораторной и заводской практике

§ 20. Как видно из всего предыдущего, изучение явления электропроводности имеет большое теоретическое значение, но измерение электропроводности имеет и непосредственное практическое приложение.

1. Одним из первых указанных приложений было определение основности органических кислот. Оствальд (1884) указал, что Λ_{1024} и Λ_{32} солей этих кислот связаны с основностью уравнением:

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = A \cdot n,$$

где n — основность кислоты и $A \cong 10$. Правило Оствальда хорошо оправдывается и много раз было использовано для практических определений основности вновь открываемых кислот.

2. Измерение электропроводности применяется для определения растворимости труднорастворимых веществ. Именно этим способом наиболее удобно определяется растворимость сульфатов щелочно-земельных металлов, а главное галоидных солей серебра, ртути и пр.

Расчет ведется следующим способом, например, для бромистого серебра. Вода, в которой растворяется бромистое серебро, имеет удельную электропроводность, равную $\kappa = 1,519 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹, а раствор бромистого серебра в этой воде имеет удельную электропроводность, равную $\kappa = 1,576 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹. Очевидно, что само $AgBr$ обуславливает электропроводность, равную:

$$\kappa_{AgBr} = (1,576 - 1,519) \cdot 10^{-6} = 0,057 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}.$$

Считаем $AgBr$ полностью диссоциированным.

По значениям подвижности ионов ичисляем для $AgBr$:

$$\Lambda_{\infty AgBr} = l_{Ag^+} + l_{Br^-} = 127,1 \text{ ома}^{-1}.$$

По формуле:

$$\Lambda_{\infty} = \frac{1\,000 \kappa}{C},$$

...имеем:

$$C = \frac{0,057 \cdot 10^{-6} \cdot 1\,000}{127,1} = 4,48 \cdot 10^{-7} \text{ грамм-эквивалентов на литр,}$$

или $C = 0,085$ мг в литре.

Растворимость других солей вычисляется подобным же способом.

3. Важным применением измерений электропроводности является так называемое кондуктометрическое титрование.

Известно, что пользоваться при титровании индикаторами можно лишь в том случае, когда жидкость не имеет собственной окраски или последняя очень слаба и не мешает заметить изменения окраски индикатора в точке эквивалентности. На практике же часто приходится иметь дело с окрашенными жидкостями. Кюстер (1903) предложил заменить наблюдение за окраской жидкости при титровании последовательным измерением электропроводности жидкости после каждого приливания титрованного раствора. Метод подробно разработан Дютуа. Для уяснения идеи рассмотрим для примера процесс титрования сильной кислоты сильной щелочью.

Кислота, образуя чрезвычайно подвижной ион водорода, обладает гораздо большей электропроводностью, чем соответствующая ей соль любого металла при той же степени диссоциации. Также и едкая щелочь, отщепляя подвижной ион гидроксила, лучше проводит ток, чем соль. По таблице эквивалентных электропроводностей (стр. 223), видим, например, что при $\nu = 1$, $\Lambda_{\text{KCl}} = 98,3$ и $\Lambda_{\text{HCl}} = 301$. Если определять электропроводность какой-нибудь кислоты, добавляя к ней понемногу едкую щелочь известной концентрации, то электропроводность раствора будет постепенно уменьшаться по мере того, как подвижные ионы водорода будут замещаться в растворе ионами металла (например K^+). Электропроводность достигнет минимума, когда все ионы водорода, образующиеся из кислоты, исчезнут. Дальнейшее прибавление щелочи снова повысит электропроводность, так как в растворе появятся подвижные ионы гидроксила.

Таким образом, минимум электропроводности совпадает с моментом, когда концентрация H^+ и OH^- в растворе будет равна их концентрации в чистой воде. В случае сильных кислот и щелочей этот момент соответствует равенству эквивалентов кислоты и прибавленной щелочи. Зная, сколько прибавлено последней, можем рассчитать количество взятой для титрования кислоты.

Кривая титрования сильной кислоты сильной щелочью дана на рисунке 59.

Кривая титрования слабой кислоты имеет несколько другой вид, так как приливание щелочи, например к уксусной кислоте, ведет к образованию сильно диссоциированной соли, и ветвь кривой на диаграмме κ — см⁸ щелочи идет вверх, однако и в этом случае перегиб кривой всегда может быть найден при соответствующем подборе концентрации.

Получающаяся кривая представлена на рисунке 60. Метод разработан и для титрования смесей слабой и сильной кислот. Кривая в этом случае имеет две точки перегиба (рис. 61). Удастся производить титрование хлора в окрашенных и мутных растворах азотнокислым серебром, сернокислых солей — барием, меди, никеля — щелочами и т. п.

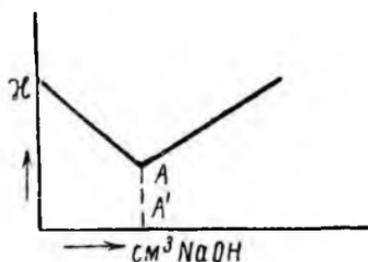


Рис. 59. Кривая титрования сильной кислоты.

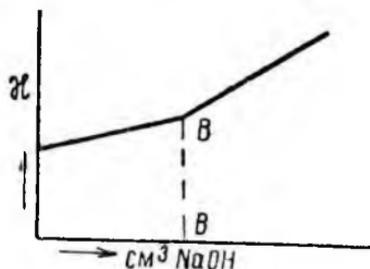


Рис. 60. Кривая титрования слабой кислоты.

4. В фабрично-заводской практике предложено применять измерение электропроводности для определения накопления солей в котельной воде с целью определения момента спуска воды и замены ее свежей. В производстве консервов, сгущенного молока и в других подобных процессах об окончании можно судить по содержанию солей, а следовательно, и электропроводности концентрата.

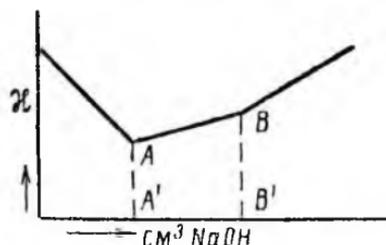


Рис. 61. Кривые титрования смеси слабой и сильной кислот.

5. Отметим, что методы электропроводности были приложены также для определения содержания солей в почвенном растворе. Сущность метода сводится к следующему: берут две одинаковые навески почвы; одну увлажняют дистиллированной водой, другую таким же объемом $\frac{1}{40} N$ раствора хлористого

натрия и после этого определяют удельную электропроводность обеих навесок методом мостика Уинстона. Если обозначим содержание солей в почве через x , прибавленное количество хлористого натрия ко второй навеске — через y и электропроводности — через χ_1 и χ_2 , то получаем уравнение:

$$\frac{x}{x+y} = \frac{\chi_1}{\chi_2},$$

так как y известно, а χ_1 и χ_2 находим из опыта, можно вычислить x :

$$x = \frac{\chi_1 \cdot y}{\chi_2 - \chi_1}.$$

Ввиду некоторых технических затруднений и невозможности учета коллоидно-растворенных веществ метод этот имеет ограниченное применение, и им пользуются главным образом для определения засоленности почв.

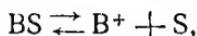
ГЛАВА X
**ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

ЗАКОН РАЗВЕДЕНИЯ ОСТВАЛЬДА

Зависимость степени диссоциации от разведения

§ 1. Если из сферы взаимодействия двух или нескольких веществ продукты взаимодействия не удаляются, то наступает обратная реакция, в результате этого получается состояние равновесия, характеризующееся константой той или иной величины.

Если растворен электролит (для простоты возьмем случай бинарного электролита, т. е. распадающегося на два иона), то, по Аррениусу, в растворе находятся три рода частиц: катионы, анионы и недиссоциированные молекулы. Наличие последних неизбежно в силу того, что ионы из раствора не удаляются и в то же время стремятся обратно соединиться друг с другом. В результате наступает равновесие:



к которому можем приложить формулу закона действующих масс и написать:

$$\frac{C_{B^+} C_{S^-}}{C_{BS}} = K. \quad (I)$$

Обозначая долю распавшихся на ионы молекул, т. е. степень диссоциации, через α , получаем:

$$C_{B^+} = C_{S^-} = \frac{\alpha}{v}.$$

Доля нераспавшихся молекул очевидно равна $1 - \alpha$, тогда:

$$C_{BS} = \frac{1 - \alpha}{v},$$

где v — число литров, содержащих одну грамм-молекулу.

Заменяя в уравнении C_{B^+} , C_{S^-} и C_{BS} их выражением через α , получаем:

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = K. \quad (II)$$

Так как $v = \frac{1}{C}$, где C — общая концентрация электролита, то уравнению (I) можно придать вид:

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C = K. \quad (III)$$

Уравнение (I), выведенное Оствальдом (1888) и указывающее зависимость между степенью диссоциации электролита α и разбавлением v , носит название закона разбавления Оствальда.

При работе с электролитами чрезвычайно важно бывает знать степень их диссоциации, важно подобрать такие условия, чтобы концентрация иона была строго определенная. Зная константу диссоциации K , можно заранее рассчитать, в каком объеме нужно растворить грамм-молекулу, чтобы получить нужную концентрацию ионов. Степень диссоциации при разведении v может быть вычислена по формуле:

$$\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}.$$

Определив α для какого-либо разведения, мы находим K , остающуюся неизменной при любом разведении, и, следовательно, можно рассчитать α для любого v и v для любой α .

Если вместо α подставить ее значение из формулы Аррениуса (стр. 230) в формулу закона разведения, то константа непосредственно определяется из электропроводности:

$$K = \frac{\Lambda_v^2}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_v) \cdot v} = \frac{\Lambda_v^2 C}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_v)}. \quad (IV)$$

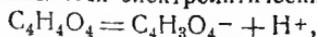
Закон разведения был проверен Оствальдом, Бредигом и др. на чрезвычайно большом количестве разнообразных слабых органических кислот и оснований и нашел подтверждение.

Для примера укажем, насколько постоянным является K некоторых кислот при изменении объема (см. табл. 51).

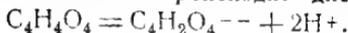
Таблица 51

v литр	Уксусная кислота			Малеиновая кислота ¹		
	Λ	α	K	Λ	α	K
8	4,34	0,012	0,0000180	53,07	0,149	0,00159
16	6,10	0,017	179	72,32	0,202	159
32	8,65	0,028	182	97,15	0,272	158
64	12,09	0,033	179	128,5	0,359	157
128	16,99	0,047	179	165,9	0,454	158
256	23,82	0,066	180	208,5	0,585	0,00162
512	32,20	0,091	180	253,2	0,708	0,00168
1024	46,00	0,127	178	294,5	0,829	0,00187
2048	—	—	—	—	—	—

¹ Малеиновая кислота $C_4H_4O_4$ принадлежит к ряду непредельных двухосновных кислот. В более концентрированных растворах (при разведениях от $v = 8$ до $v = 256$) она распадается электролитически по уравнению:



при разведениях же $v = 256$ и более происходит диссоциация по уравнению



Величина константы характеризует «силу» кислоты, так как чем больше константа, тем сильнее диссоциирована кислота при данном разведении.

§ 2. Следствия из закона Оствальда вытекают следующие:

1. При непрерывном увеличении v левая часть выражения:

$$\frac{\Lambda_v^2}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_v)} = K \cdot v$$

должна также стать бесконечно большой. Но так как Λ_v и Λ_∞ — величины конечные, то это может произойти только в том случае, если $\Lambda_\infty - \Lambda_v = 0$, т. е. эквивалентная электропроводность в пределе достигает значения Λ_∞ .

2. В случае слабо диссоциированных и поэтому плохо производящих бинарных электролитов, у которых величина Λ_v очень мала по сравнению с Λ_∞ , значение величины $\Lambda_\infty - \Lambda_v$ при дальнейшем разбавлении так мало изменяется, что ее можно рассматривать как постоянную. Отсюда следует: $\frac{\Lambda_v^2}{v} = \text{const}$, т. е. с возрастающим разбавлением эквивалентная электропроводность растет так, что квадрат ее пропорционален разведению, или эквивалентная электропроводность увеличивается пропорционально квадратному корню из разведения.

3. Напишем формулу Оствальда в ее первоначальном виде:

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} = K,$$

так как для слабо диссоциированных веществ $1 - \alpha$ мало отличается от единицы, то мы имеем:

$$\frac{\alpha^2}{v} = K \quad \text{и} \quad \alpha = \sqrt{K \cdot v}.$$

4. При v , равном для двух (или нескольких) слабых электролитов, следует, как видно из предыдущего:

$$\frac{\Lambda_v'^2}{\Lambda_v''^2} = \text{const} \quad \text{и} \quad \frac{\alpha'^2}{\alpha''^2} = \frac{K'}{K''},$$

где Λ_v' , α' , K' соответственно Λ_v'' , α'' и K'' обозначают эквивалентные электропроводности, степень диссоциации и константы диссоциации двух электролитов. Для электролитов с равной предельной электропроводностью (что практически имеет место, например, для многих кислот, так как подвижность общего им всем водородного иона очень велика), когда $\Lambda_\infty' = \Lambda_\infty''$ получаем:

$$\frac{\Lambda_v'^2}{\Lambda_v''^2} = \frac{K'}{K''}.$$

Квадраты эквивалентных электропроводностей различных электролитов при равном разбавлении относятся, как константы диссоциации.

5. Для очень сильных электролитов можно при возрастающем разбавлении рассматривать Λ_v с некоторым приближением как постоянную, Λ_∞ есть величина также постоянная, и мы получаем:

$$\frac{1}{(\Lambda_\infty - \Lambda_v) \nu} = \text{const.}$$

Разность между предельной и эквивалентной электропроводностью, умноженная на соответствующее последнее разведение, дает величину постоянную.

6. Уравнение:

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot \nu} = K$$

дает для сильных электролитов (так как α приближается к единице) выражение:

$$\frac{1}{(1 - \alpha) \nu} = K,$$

или

$$(1 - \alpha) \cdot \nu = \frac{1}{K}.$$

Недиссоциированная часть, помноженная на соответствующее разведение, равняется обратной величине константы диссоциации. Отсюда следует, что если недиссоциированная часть при $\nu = 50$ л составляет 1%, то при $\nu = 100$ л она составит только 0,5%.

7. Сравнивая снова два или несколько сильных электролитов при одинаковом разведении, получаем:

$$\frac{\Lambda'_\infty - \Lambda'_\nu}{\Lambda''_\infty - \Lambda''_\nu} = \text{const} \quad \text{и} \quad \frac{1 - \alpha'}{1 - \alpha''} = \frac{K''}{K'}.$$

Последнее отношение гласит: недиссоциированные части различных электролитов при равных разведениях обратно пропорциональны константам диссоциации.

Если различные предельные электропроводности Λ_∞ приблизительно равны, то с известным приближением можно написать:

$$\frac{\Lambda'_\infty - \Lambda'_\nu}{\Lambda''_\infty - \Lambda''_\nu} = \frac{K''}{K'}.$$

Разности между отдельными эквивалентными электропроводностями при различных разведениях обратно пропорциональны константам диссоциации.

8. Наконец, для всех электролитов можно вывести еще следующую закономерность. Если два электролита имеют одинаковую степень диссоциации, то в выражении $\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = K \cdot \nu$ левые стороны для обеих

равны, следовательно должны быть равны и правые стороны:

$$K' \cdot \nu' = K'' \cdot \nu'',$$

или:

$$\frac{v'}{v''} = \frac{K''}{K'}$$

Равновесия, при которых различные электролиты имеют одинаковую степень диссоциации (а также часто приблизительно одинаковую эквивалентную электропроводность), находятся в постоянном соответствии, а именно они обратно пропорциональны константам диссоциации.

Применение закона разбавления Оствальда

§ 3. Константа диссоциации воды. В § 19 (гл. IX, В) показан способ вычисления степени диссоциации воды. Значение степени диссоциации дает возможность, пользуясь законами разбавления Оствальда, найти константу диссоциации воды.

Для этого случая можем написать:

$$\frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} = K.$$

Все концентрации относим к 1 л. Так как степень диссоциации воды очень мала, то $c_{\text{H}_2\text{O}}$ можно считать величиной постоянной:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} = 55,5,$$

отсюда:

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_w. \quad (\text{V})$$

Для 18° имеем:

$$K_w = (0,82 \cdot 10^{-7})^2$$

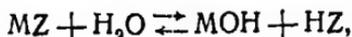
$$K_w = 0,67 \cdot 10^{-14}.$$

Значение K_w изменяется с температурой.

Какое бы вещество ни было растворено в воде, для всякого водного раствора уравнение (V) остается справедливым.

Гидролиз солей

§ 4. Как известно, многие соли, кроме электролитической диссоциации, подвергаются еще так называемой гидролитической, т. е. реакции обменного разложения с водой на кислоту и основание при действии воды:



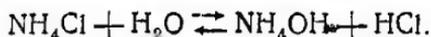
где M — металл, Z — кислотный анион.

При этом могут представиться три случая: а) соль слабого основания и сильной кислоты, б) соль слабой кислоты и сильного основания и в) как кислота, так и основание, при взаимодействии коих образовалась соль, слабые.

Рассмотрим все эти случаи.

Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты

§ 5. При растворении таких солей, например хлористого аммония, в растворе наступает равновесие, согласно уравнению:



Некоторое количество кислоты (или основания) становится свободным. Чтобы определить степень гидролиза, нужно измерить количество свободной кислоты (или основания).

Одно из наиболее обстоятельных исследований принадлежит Уоккеру, который исследовал гидролиз солей слабых оснований (например мочевины, анилина и т. д.) и сильных кислот (HCl). При этом он брал основание и кислоту в различных количественных отношениях, а не только в эквивалентных. О количестве свободной кислоты он судил, измеряя концентрацию ионов водорода, а последнюю определял по скорости инверсии сахара, пропорциональной концентрации ионов водорода (об этом см. ниже). Для гидролиза имеем следующее уравнение равновесия:

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3 \cdot c_4} = K,$$

где c_1 — концентрация свободной кислоты, c_2 — основания, c_3 — соли, c_4 — воды.

Так как концентрация воды слишком велика сравнительно с таковой для соли, то ее можно считать постоянной, и мы имеем:

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} = K'. \quad (\text{a})$$

Если константу скорости инверсии сахара в нормальном растворе соляной кислоты обозначим через k , а таковую в том же растворе после прибавления к нему основания через k_1 , то, принимая концентрацию ионов водорода в нормальном растворе соляной кислоты за 1, получаем:

$$1 : x = k : k_1,$$

или:

$$x = \frac{k_1}{k},$$

где $x = c_1$ — концентрации ионов водорода, иными словами, свободной кислоты, так как отношение концентраций свободных ионов водорода можно принять равным отношению концентраций свободной кислоты до и после прибавления основания. Поэтому:

$$1 - x = 1 - \frac{k_1}{k} = c_3,$$

т. е. концентрации соли (или кислоты, вошедшей в состав последней).

Концентрация же свободного основания:

$$c_2 = n - \left(1 - \frac{k_1}{k}\right),$$

где n — число молей прибавленного основания.

Подставляя эти значения концентраций в уравнение (а), получим:

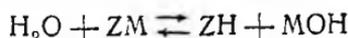
$$\frac{\frac{k_1}{k} \left(n - 1 + \frac{k_1}{k} \right)}{1 - \frac{k_1}{k}} = K. \quad (6)$$

В следующей таблице приведены данные Уоккера.

Таблица 52

Число молей мочевины в 1 л	Нормальный раствор соляной кислоты при 25°	
	κ	K (по уравнению б)
0	0,00315	—
1/2	0,00237	0,767
2	0,00114	0,721
3	0,00082	0,751
4	0,0006	0,751

Уравнение (а) может быть выведено, принимая во внимание электролитическую диссоциацию. В самом деле, если допустим, что почти все молекулы сильной кислоты, а равно и соли, диссоциированы, молекулы же слабого основания не диссоциированы, то вместо уравнения:



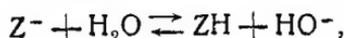
можем написать:



$$\frac{c_{ZH} \cdot c_{MOH}}{c_{M^+}} = \frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} = K.$$

Гидролиз солей сильных оснований и слабых кислот

§ 6. Уравнение (I) может служить для вычисления константы K . Приняв во внимание, что при этом все молекулы основания диссоциированы, а кислоты не диссоциированы, получаем:



откуда следует то же уравнение (а):

$$\frac{c_{ZH} \cdot c_{OH^-}}{c_{Z^-}} = \frac{c_1 \cdot c_2}{c_3} = K.$$

Так как при употреблении чистой соли, т. е. при отсутствии избытка кислоты или основания, концентрации свободных кислот и оснований равны между собой, т. е. $c_1 = c_2$, а следовательно:

$$\frac{c_2^2}{c_3} = K,$$

т. е. концентрация свободного основания, как степень гидролиза, пропорциональна корню квадратному из концентрации неразложившейся соли; последняя величина при незначительном гидролизе мало отличается от общей концентрации соли.

Количество свободного основания, или концентрацию ионов OH^- , можно определить, измеряя скорость омыления сложных эфиров, пропорциональную количеству свободного иона OH^- . Скорость эта вычисляется по уравнению:

$$-\frac{dc}{dt} = k \cdot c \cdot c_{\text{OH}^-},$$

где c — концентрация эфира, c_{OH^-} — основания.

Определяя скорость при известной концентрации эфира, можно вычислить количество оснований. Таким путем Шильдс нашел следующие данные для гидролиза цианистого калия.

Таблица 53

Число молей KCN в 1 л (c_1)	Степень гидролиза (в процентах) (x)	$\kappa = x^2 c \cdot 10^{-4}$
0,9474	0,31	0,9
0,2348	0,72	1,22
0,0952	1,14	1,16
0,0238	2,34	1,3

Вычисления были произведены, согласно уравнению:

$$\frac{c_1^2}{c} = \left(\frac{x \cdot c}{100}\right)^2 : c = \left(\frac{x}{100}\right)^2 \cdot c = K,$$

где c_1 — концентрация гидролизованной соли, c — концентрация KCN, x — степень гидролиза (в процентах).

Для децинормальных растворов других солей были найдены следующие числа для степени гидролиза при 25° (в процентах):

Цианистый калий	1,12
Угленатровая соль	3,17
Феноляг калия	3,05
Бура	0,5
Уксусонатровая соль	0,008

Гидролиз солей слабых оснований и кислот

§ 7. Если соль образовалась при нейтрализации слабой кислоты слабым основанием, то уравнение равновесия принимает иной вид, чем уравнение (I). Его можно вывести, если предположить, что все молекулы соли диссоциированы, молекулы же кислоты и основания почти не диссоциированы. Тогда вместо уравнения:



имеем:



Отсюда получаем:

$$\frac{c_{MOH} \cdot c_{ZH}}{c_{Z^-} \cdot c_{M^+}} = \frac{c_1 \cdot c_2}{c_3^2} = K,$$

так как $c_{Z^-} = c_{M^+} = c_3 =$ концентрации соли.

Это уравнение показывает, что степень гидролиза в этом случае не зависит от степени разведения или концентрации раствора¹.

Следующая таблица подтверждает этот вывод. В ней S обозначает степень гидролиза уксуснокислого анилина, определенную на основании электропроводности, а V — число литров, в которых находится 1 моль соли:

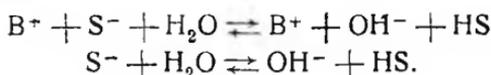
V	12,5	25	50	100	200	400	800
S	0,454	0,442	0,436	0,449	0,444	0,446	0,431

Зависимость константы гидролиза от силы кислот и оснований

§ 8. Гидролитическое разложение соли слабой кислоты и сильного основания может быть представлено уравнением:



или в иной форме:



По закону действующих масс имеем:

$$\frac{c_{OH^-} \cdot c_{HS}}{c_{S^-} \cdot c_{H_2O}} = K.$$

Считая c_{H_2O} постоянной, получаем:

$$\frac{c_{OH^-} \cdot c_{HS}}{c_{S^-}} = K \cdot c_{H_2O} = K_h, \quad (VI)$$

K_h носит название константы гидролиза.

Всякая кислота, как бы она ни была слаба, все же обуславливает определенную концентрацию ионов водорода в водном растворе, и эта концентрация может быть вычислена по формуле:

$$c_{H^+} = K_S \cdot \frac{c_{HS}}{c_{S^-}},$$

где K_S — константа диссоциации кислоты.

¹ Это видно из того, что $c_1 = \frac{a}{v}$, $c_2 = \frac{b}{v}$ и $c_3 = \frac{d}{v}$, если мы обозначим через a , b , и d — число молей свободной кислоты, основания и соли, а v — объем раствора.

Та же концентрация ионов водорода в растворе может быть выражена через константу диссоциации воды:

$$c_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{W}}}{c_{\text{OH}^-}};$$

отсюда:

$$\begin{aligned} K_{\text{S}} \cdot \frac{c_{\text{HS}}}{c_{\text{S}^-}} &= \frac{K_{\text{W}}}{c_{\text{OH}^-}} \\ \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{HS}}}{c_{\text{S}^-}} &= \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}}} \end{aligned} \quad (\text{VII})$$

Сопоставляя уравнение (VI) и (VII), получаем:

$$K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}}}. \quad (\text{VIII})$$

Повторяя те же рассуждения для случая гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты, получаем:

$$K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{B}}}, \quad (\text{IX})$$

где K_{B} — константа диссоциации слабого основания.

Гидролитическая диссоциация соли слабого основания и слабой кислоты имеет вид:



отсюда:

$$\begin{aligned} \frac{c_{\text{BON}} \cdot c_{\text{HS}}}{c_{\text{B}^+} \cdot c_{\text{S}^-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} &= K, \\ \frac{c_{\text{BON}} \cdot c_{\text{HS}}}{c_{\text{B}^+} \cdot c_{\text{S}^-}} &= K \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{h}}. \end{aligned} \quad (\text{X})$$

Отношение $\frac{c_{\text{BON}}}{c_{\text{B}^+}}$ и $\frac{c_{\text{HS}}}{c_{\text{S}^-}}$ получаем из уравнения закона действующих масс:

$$\begin{aligned} \frac{c_{\text{B}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{BON}}} &= K_{\text{B}} \text{ и } \frac{c_{\text{BON}}}{c_{\text{B}^+}} = \frac{c_{\text{OH}^-}}{K_{\text{B}}} \\ \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{S}^-}}{c_{\text{HS}}} &= K_{\text{S}} \text{ и } \frac{c_{\text{HS}}}{c_{\text{S}^-}} = \frac{c_{\text{H}^+}}{K_{\text{S}}}. \end{aligned}$$

Подставляя полученные значения в формулу (X), получаем:

$$\frac{c_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{H}^+}}{K_{\text{B}} \cdot K_{\text{S}}} = K_{\text{h}}.$$

Так как $c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_{\text{W}}$, то для случая гидролиза соли слабой кислоты и слабого основания имеем:

$$K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}} \cdot K_{\text{B}}}. \quad (\text{XI})$$

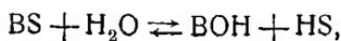
Степень гидролиза

§ 9. Степенью гидролиза называется доля грамм-молекулы соли, распавшейся под действием воды на свободную кислоту и основание.

Обозначая степень гидролиза буквой h , получаем выражение для концентраций свободной кислоты, основания и нераспавшейся соли:

$$C_{\text{НС}} = \frac{h}{v}; \quad C_{\text{ВОН}} = \frac{h}{v}; \quad C_{\text{BS}} = \frac{1-h}{v}.$$

Для гидролитической диссоциации, выражаемой уравнением:



получаем:

$$\frac{h^2}{(1-h)v} = K_h. \quad (\text{XII})$$

Умея вычислить K_h при константе диссоциации кислоты и основания, легко найти степень гидролиза.

Как и степень электролитической диссоциации, степень гидролиза зависит от разбавления.

В наиболее часто встречающихся случаях константа и степень гидролиза представляют малые величины, и это позволяет пренебрегать величиной h в знаменателе уравнения (XII), которое тогда принимает вид:

$$\frac{h^2}{v} = K_h,$$

отсюда:

$$h = \sqrt{K_h \cdot v} = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{S}}}} \cdot v, \quad (\text{XIII})$$

или:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{B}}}} \cdot v. \quad (\text{XIV})$$

Легко видеть, что для случая гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты получаем:

$$\frac{h^2}{(1-h)^2} = K_h, \quad (\text{XV})$$

т. е. степень гидролиза (но, конечно, не концентрации продуктов гидролиза) не зависит от разбавления. Отсюда:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{W}}}{K_{\text{B}} \cdot K_{\text{S}}}}. \quad (\text{XVI})$$

Пользуясь выведенными формулами, легко вычислить степень гидролиза, например, цианистого калия в децинормальном растворе.

Для цианистой кислоты имеем:

$$K_{\text{S}} = 9,6 \cdot 10^{-10} \quad \text{и} \quad K_{\text{W}} = 1,2 \cdot 10^{-14} \quad (\text{при } 25^\circ).$$

Тогда:

$$h = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{9,6 \cdot 10^{-10}}} \cdot 10 = 0,0113.$$

То же число было получено Шильдсом на основании измерений скорости омыления сложных эфиров (§ 6).

Влияние сильных электролитов с общим ионом на степень диссоциации слабых кислот и оснований

§ 10. На практике часто представляется необходимым, не уменьшая общей концентрации кислоты, ослабить ее действие, что может быть достигнуто искусственным понижением степени ее диссоциации. Это достигается добавлением в раствор соли этой кислоты и сильного основания.

Какие бы ни были растворены вещества вместе с кислотой в одном растворе, для кислоты всегда сохраняется соотношение:

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{S^-}}{c_{HS}} = K_S.$$

Если в раствор введена сильно диссоциирующая соль этой кислоты, то концентрация аниона увеличивается, и в силу постоянства K должна уменьшиться концентрация водородных ионов и увеличиться концентрация недиссоциированных молекул кислоты. Зная константу диссоциации кислоты, разбавление и количество введенной соли, легко вычислить новую степень диссоциации кислоты и новую концентрацию водородных ионов.

Предположим, что имеется 0,1 N раствор уксусной кислоты. Так как для нее $K_S = 1,8 \cdot 10^{-5}$, то (см. табл. 51):

$$\alpha = \sqrt{K_S \cdot v} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4}} = 0,0134$$
$$c_{CH_3CO_2^+} = c_{H^+} = \frac{\alpha}{v} = \frac{0,0134}{10} = 0,00134.$$

Если в 1 л этого раствора кислоты ввести 0,1 г уксуснокислого натра, то ион ацетата появится из двух источников: за счет диссоциации соли и за счет диссоциации кислоты. Степень диссоциации уксуснокислого натра $\alpha_2 = 0,66$. Если обозначить новую степень диссоциации кислоты через α_3 , то концентрация ионов ацетата выразится равенством:

$$c_{CH_3COO^-} = \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{v} = \frac{0,66 + \alpha_3}{10}$$

и

$$c_{H^+} = \frac{\alpha_3}{10}.$$

Отсюда получаем (принимая $1 - \alpha_3 \sim 1$);

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{CH_3COO^-}}{c_{CH_3COOH}} = \frac{\frac{\alpha_3}{10} \cdot \frac{\alpha_3 + 0,66}{10}}{\frac{1 - \alpha_3}{10}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\alpha_3^2 + 0,66\alpha_3 = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

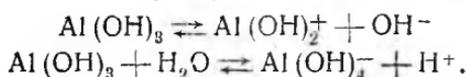
$$\alpha_3 = 0,0003.$$

Аналогично может быть вычислена степень диссоциации едкого аммония в растворе, к которому прибавлен хлористый аммоний сероводорода в растворе соляной кислоты и т. п.

Смешанные растворы слабой кислоты с ее солью или слабого основания с его солью получили название буферных смесей вследствие их свойства сохранять концентрацию ионов водорода несмотря на прибавление, добавление сильных кислот и т. п. (более подробно см. гл. XI, § 38—39).

Амфотерные электролиты

§ 11. Амфотерные электролиты, подобные гидрату алюминия, хрома, а также белкам и др., имеют свойство электролитически диссоциировать по двум уравнениям. Так, например, для гидрата алюминия имеем:



В первом случае гидрат алюминия проявляет себя как основание, во втором — как кислота.

Для амфотерных электролитов вообще по закону действующих масс имеем:

$$\frac{c_{OH^-} \cdot c_{A^+}}{c_{HAO}} = K_{Ba}$$

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{AO^-}}{c_{HAO}} = K_{Sa}$$

где K_{Ba} — константа основной диссоциации амфолита, K_{Sa} — константа кислотной и A^+ и AO^- — ионы амфолита.

Произведение растворимости

§ 12. Как известно, при прибавлении к насыщенному раствору хлористого натрия или бария хлористого водорода часть соли выпадает из раствора. Равным образом если к насыщенному раствору хлорноватокислого калия прибавить сухого хлористого калия, то часть хлорноватокислого калия выделяется из раствора. Подобный же результат получается, когда прибавляют сухого хлорноватокислого натрия к насыщенному раствору хлорноватокислого калия: часть последней соли осаждается. Все эти факты указывают, что растворимость солей понижается от присутствия электролита с общим ионом.

Теория электролитической диссоциации показывает, как, применяя закон действия масс, можно объяснить подобного рода явления. Если мы имеем насыщенный раствор какой-либо соли, причем часть соли находится в избытке на дне раствора, то в последнем устанавливается равновесие, с одной стороны, между растворенной солью и лежащей на дне и, с другой — между недиссоциированной частью соли и ее ионами. Равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами, согласно закону действия масс, может быть легко вычислено по следующему уравнению:

$$K(1 - \alpha) = \alpha^2 c.$$

Обозначим через m_0 растворимость (в грамм-эквивалентах) твердого электролита в чистой воде и через α_0 — процент диссоциации, соответствующей этой концентрации; тогда $m_0(1 - \alpha)$ будет выражать число недиссоциированных молекул, $m_0 \cdot \alpha_0$ — число диссоциированных молекул электролита. Обозначим теперь через m растворимость того же электролита и α — степень диссоциации в присутствии другого электролита, концентрация ионов которого равна x . Так как растворимость недиссоциированной части соли в обоих случаях должна быть одинакова, то:

$$m_0(1 - \alpha_0) = m(1 - \alpha). \quad (1)$$

Кроме того, согласно закону действия масс, имеем:

$$K m_0(1 - \alpha_0) = (m_0 \alpha_0)^2 \quad (2)$$

$$K \cdot m(1 - \alpha) = m\alpha(m\alpha + x). \quad (3)$$

Сравнивая (2) и (3) уравнение с (1), получаем:

$$(m_0 \alpha_0)^2 = m\alpha(m\alpha + x). \quad (4)$$

Отсюда:

$$m = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4\alpha^2}} \quad (5)$$

На основании последнего уравнения мы можем вычислить растворимость соли после прибавления другой соли, зная растворимость в чистой воде и количество прибавленного электролита. Приведенное уравнение было проверено Нернстом, а затем Нойесом. Одна из первых систем, исследованных Нойесом, состояла из бромноватокислого серебра с азотно-кислым серебром и бромноватокислым калием. Получены были следующие результаты.

Т а б л и ц а 54

Количество AgNO_3 или KBrO_3 , прибавленное к насыщенному раствору AgBrO_3	Растворимость AgBrO_3 в присутствии AgNO_3	Растворимость AgBrO_3 в присутствии KBrO_3	Растворимость вычисленная
0,0085	0,00310	0,00810	—
0,0085	0,00510	0,00519	0,00504
0,0346	0,00216	0,00227	0,00206

Растворимость бромноватоокислого серебра в присутствии электролита с общим ионом согласуется прекрасно с величиной, вычисленной с помощью приведенного раньше уравнения. Надо также заметить, что оба электролита уменьшают растворимость бромноватоокислого серебра на одинаковую величину и что очень малое количество обоих вызывает значительное понижение растворимости. Другие опыты произведены с солями таллия, магния, кальция, бария, марганца, свинца и др.

Когда раствор насыщен настолько мало растворимым электролитом, что все растворенное количество можно считать практически полностью диссоциированным, то имеем отношение:

$$c_{B+} \cdot c_{S-} = L,$$

которое называют произведением растворимости. Здесь концентрации ионов даются в грамм-ионах. Если растворимость соли в грамм-молях на литр обозначим через S , то при $\alpha = 1$

$$c_{BS} = c_{B+} = c_{S-} = S,$$

отсюда для бинарного электролита:

$$S^2 = L.$$

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ**Получение электрической энергии**

§ 1. Электрическая энергия может быть получена за счет превращения всех других видов энергии.

Не говоря уже о всем хорошо известном способе получения электроэнергии из механической (вращение ротора динамомашин, простое трение и т. п.), она может быть получена непосредственно из тепловой нагреванием или охлаждением спая двух металлов, на чем основано устройство термопар для измерения высоких температур и более сложных термоэлементов; электроэнергия возникает непосредственно из лучистой и проявляется в электризации некоторых кристаллов, например горного хрусталя и плавикового шпата. Освещение ультрафиолетовыми лучами вызывает электризацию металлов. Это явление, открытое Гальваксом в 1888 г., в последующие годы имело большое значение для уяснения законов теории квант.

Химическая энергия также переходит в электрическую, и именно этот случай рассматривается электрохимией.

§ 2. Превращение химической энергии в электрическую осуществляется при помощи гальванических элементов. Впервые такой элемент был построен Вольта, который в дальнейшем преобразовал его в свой знаменитый «столб».

Сам Вольта, однако, не считал, что в выработке электрической энергии в его столбе принимают участие химические силы: возникновение электричества он приписывал исключительно соприкосновению разных металлов.

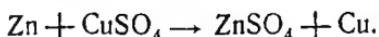
Вольта установил, что все металлы могут быть расположены в «ряд напряжений»:



При опускании любой пары из этих металлов в определенный раствор металл, стоящий левее, оказывается заряженным отрицательно, стоящий правее — положительно.

Установить связь этого правила с химическими явлениями удалось Риттеру. Последний подметил, что каждый металл ряда напряжений Вольта вытесняет любой, стоящий правее него металл из раствора его соли и вытесняется сам любым, стоящим левее его металлом. Так, медь вытесняет серебро и золото, но вытесняется и железом и цинком.

В гальваническом элементе прохождение электрического тока сопровождается химической реакцией. Так, в элементе Даниэля медная пластинка погружена в раствор соли меди, цинковая — в раствор соли цинка. Если металлические пластинки соединить между собой и присоединить их к вольтметру, то последний покажет определенную электродвижущую силу гальванического элемента. Во внешней цепи ток идет от меди к цинку. Одновременно с работой гальванического элемента происходит растворение цинка и осаждение меди, т. е. происходит реакция:



Элемент Даниэля обратим, т. е. при пропускании тока в обратном направлении (от цинка к меди) химический процесс протекает в противоположном направлении:



Термодинамика гальванического элемента уже рассмотрена (см. гл. IV).

Определение электродвижущих сил методом Поггендорфа

§ 3. Прежде чем перейти к дальнейшему изложению теоретических положений, покажем, как можно опытным путем определить E какой-либо цепи.

Одним из приемов, но недостаточно точным, является измерение электродвижущей силы с помощью чувствительного гальванометра. Согласно закону Ома:

$$J = \frac{E}{R_1 + R_2},$$

где R_1 — внутреннее,

R_2 — внешнее сопротивление цепи.

R_2 вводится настолько большим, чтобы можно было пренебречь внутренним сопротивлением элемента. Если располагают элементом, электродвижущая сила которого известна, то, включая сначала его, а потом неизвестный, по отклонениям стрелки гальванометра можем рассчитать искомое E неизвестного элемента.

Более точные результаты дает метод Поггендорфа. Метод состоит в том, что электродвижущая сила неизвестного элемента точно компенсируется известной электродвижущей силой, направленной навстречу так, что в результате по некоторому контролируемому участку наружной цепи ток не идет.

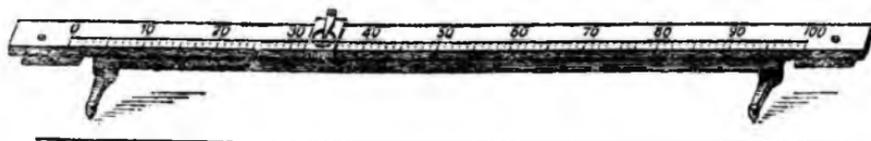


Рис. 62. Измерительная линейка.

В установке Поггендорфа применяют измерительную линейку (рис. 62), соединив ее концы с электродами аккумулятора. В этом случае на концах *A* и *B* линейки возникает разность потенциала, уменьшающаяся вдоль проволоки линейки (рис. 63).

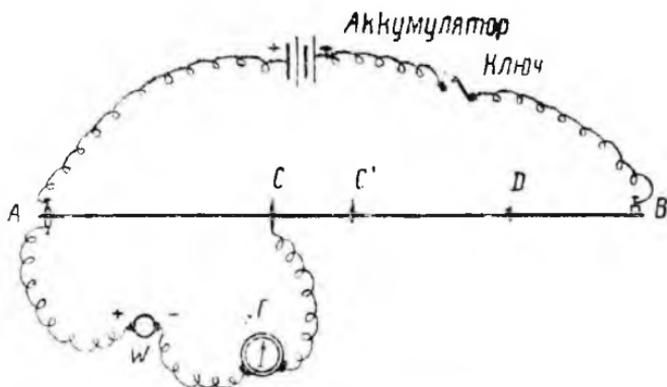


Рис. 63. Схема расположения отдельных частей в установке Поггендорфа.

Если к одному из концов проволоки, например *A*, присоединить одноименный с аккумуляторным полюс известного элемента, а другой его полюс — к подвижному контакту измерительной линейки, то при определенном положении контакта, когда разность потенциалов между пунктами *A* и *C* линейки окажется равной электродвижущей силе известного элемента, в малом контуре *AWC* тока не будет. Об этом мы можем узнать, включив в этот контур гальванометр.

При отсутствии тока его стрелка остается в покое.

Предполагая, что вдоль проволоки и линейки падение потенциала происходит равномерно, можно вычислить E_A аккумулятора:

$$E_A = E_W \frac{AB}{AC}.$$

Включив вместо известного E_W неизвестный элемент и найдя пункт *C'*, когда тока в малом контуре опять не наблюдается, находим E_x .

Согласно предыдущему, имеем:

$$E_A = E_x \cdot \frac{AB}{AC'},$$

отсюда:

$$E_x = E_W \frac{AC'}{AB}.$$

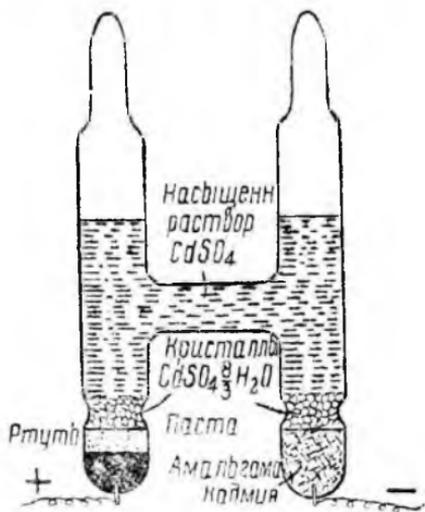


Рис. 64. Элемент Вестона.

Отдельные части прибора располагаются по схеме, изображенной на рисунке 63, где AB — линейка, G — гальванометр, W — известный элемент.

В качестве элемента с известной электродвижущей силой употребляют чаще всего элемент Вестона (рис. 64), состоящий из $12,5^{\circ}/_0$ амальгамы кадмия в качестве одного электрода и ртути в качестве другого электрода. На ртуть помещается паста, приготовленная из серноокислой закиси ртути и металлической ртути, растертых с насыщенным раствором серноокислого кадмия. Оба электрода заливаются насыщенным раствором серноокислого кадмия с кристаллами этой соли.

Электродвижущая сила элемента Вестона, как указывалось выше, равна:

$$E = 1,01830 - 0,000038 (t - 20) \text{ вольт.}$$

Место возникновения электродвижущей силы

§ 4. Из элементарного курса физики известно, что электродвижущая сила возникает на границе соприкосновения физически и химически различных тел. Поэтому в замкнутом элементе, например Даниэля, мы имеем четыре места возникновения разностей потенциала:

- 1) между медью и медным купоросом;
- 2) между медным купоросом и цинковым купоросом;
- 3) между цинковым купоросом и цинком;
- 4) между цинком и медью.

Разность потенциалов на границе раздела между металлом и раствором соли этого металла называется электродным потенциалом; положительный электродный потенциал обозначается через e_1 , отрицательный электродный потенциал — через e_2 . Разность потенциалов на границе раздела двух металлов называется контактным потенциалом и обозначается через e_k . Разность потенциалов на границе раздела между двумя растворами называется диффузионным потенциалом и обозначается через e_d .

Таким образом, электродвижущая сила гальванического элемента равняется:

$$E = e_1 - e_2 \pm e_k \pm e_d. \quad (I)$$

Что касается контактного потенциала, то он входит в качестве постоянного слагаемого в выражения e_1 , e_2 и, следовательно, учитывается при определении электродных потенциалов, если пользуются относительными значениями их. Поэтому можно в дальнейшем не обращаться к рассмотрению контактных потенциалов. Диффузионный потенциал иногда составляет большую часть э. д. с. гальванического элемента и его или вычисляют или элиминируют, включая промежуточный электролит между электродами. Тогда э. д. с. гальванического элемента выражается простой формулой ($e_d = 0$):

$$E = e_1 - e_2. \quad (II)$$

Мы видим, что вычисление э. д. с. цепи сводится к вычислению электродных потенциалов.

Упругость растворения

§ 5. Через 7 лет после вывода Гельмгольцем его знаменитой формулы Нернст (1889) предложил новую теорию возникновения электродвижущих сил в системах соприкасающихся проводников. Эту теорию можно назвать осмотической теорией элемента.

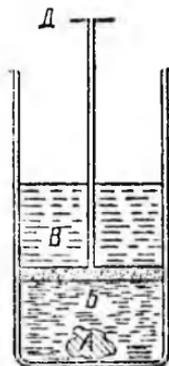
Процесс растворения всякого тела можно представить себе как результат потери некоторыми частицами этого тела, молекулами или ионами, связи с общей массой тела, вследствие чего они получают возможность самостоятельного движения.

Отделившаяся частица, совершая свое движение, может приближаться к покинутому ею телу, снова попадать в сферу его притяжения и осаждаться на его поверхности. Когда раствор насыщен, то имеет место равновесие между жидкой и твердой фазами, выражающееся в том, что в единицу времени от тела отделяется столько же частиц, сколько на него осаждается обратно из раствора.

Разные тела обладают неодинаковой растворимостью: одни растворяются хорошо, другие очень мало растворимы. Так, например, растворимость в воде азотнокислого серебра при 100° равна 90 на 100 г раствора, растворимость сернистой ртути равна $1,3 \cdot 10^{-6}$, а растворимость гидрата окиси железа является величиной порядка 10^{-9} .

О различных телах можно сказать, что они обладают различной «упругостью растворения», и о ее величине судят по величине осмотического давления насыщенного раствора.

Рис. 65. Схема для доказательства упругости растворения различных тел.



Предположим, что на дно цилиндра (рис. 65) положено твердое вещество *A*, залитое его насыщенным раствором *B*, и до самого раствора вдвинут поршень из полупроницаемой перепонки. Самый поршень предполагается невесомым и скользящим в цилиндре без трения. Если теперь в пространство *B* над поршнем налит чистый растворитель, то раствор будет втягивать его под поршень: тело *A* начнет растворяться, а поршень подниматься. Это втягивание будет тем сильнее, чем более концентрированный раствор может образовать тело *A*, т. е. чем больше осмотическое давление *P* его насыщенного раствора, тем больше его «упругость растворения». Помещая на платформу *D* груз *M* так, чтобы он как раз уравнивал втягивание воды раствором, можно получить меру упругости растворения.

Если над поршнем поместить не чистый растворитель, а раствор с осмотическим давлением *p*, то этот раствор будет вытягивать растворитель из-под поршня, стремясь уменьшить объем раствора под поршнем и тем самым передвигать поршень вниз.

Для уравнивания осмотического давления *P*, находящегося под поршнем насыщенного раствора, на платформочку *D* теперь пришлось положить груз *M* — меньший, чем когда над поршнем был помещен чистый растворитель.

Размер этого груза зависит от разности $P - p$ и здесь возможны три случая:

- 1) $P > p$ — растворитель входит под поршень, поршень движется вверх, и вещество A растворяется;
- 2) $P = p$ — поршень остается неподвижным;
- 3) $P < p$ — растворитель переходит в пространство B , поршень движется вниз, а вещество A выпадает из раствора, увеличивая массу твердой фазы.

Такие же представления Нернст перенес на случай обратимого электрода, т. е. на тот случай, когда металл опущен в раствор своей соли.

Осмотическая теория гальванического элемента

§ 6. Нернст исходит из положения, что так как все тела растворяются, то растворимы и металлы, и предполагает, что последние, растворяясь, посылают в раствор не атомы, а катионы, электроны же остаются в массе металла, сообщая ему отрицательный заряд. Вследствие этого заряда между металлом и катионами возникает электростатическое притяжение, которое кладет предел растворению металла, лишь только наступает равновесие между «упругостью растворения» металла и силами, стремящимися вернуть катион обратно на металл.

Сила, заставляющая переходить атомы металла в раствор в виде ионов, названа электролитической упругостью растворения. Так как переходящие в раствор атомы металлов заряжаются положительным электричеством (делаются катионами), то раствор получает положительный заряд, металл же, в него погруженный, — отрицательный. Благодаря взаимному притяжению разнородных электричеств, оба электрические заряда остаются поблизости поверхностей касания металла и жидкости и образуют так называемый двойной электрический слой, который и обуславливает разность потенциалов между металлом и жидкостью (рис. 66).

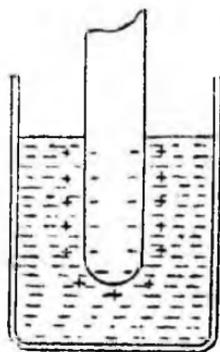


Рис. 66. Двойной электрический слой.

Если жидкость представляет чистую воду (чистый спирт и т. п.), то всякий металл, посылая в нее катионы, заряжается отрицательно. Величина заряда различна для разных металлов и зависит от величины их «упругости растворения», так как чем больше упругость растворения, чем большее число катионов сходит с металла и располагается в двойном электрическом слое, тем больше «лишних» электронов остается в толще металла и тем больше будет разность потенциалов между жидкостью и электродом.

Состояние двойного слоя представляет не статическое, а динамическое равновесие, т. е. металл и после того, как двойной электрический слой образовался, продолжает посылать в воду катионы, но в единицу времени на него возвращается ровно столько, сколько с него уходит.

Когда в жидкости, куда погружен металл, уже имеются в той или иной концентрации катионы, которые способны давать металл, то рав-

новесие между металлом и раствором наступает при ином потенциале, чем между металлом и чистым растворителем, по той причине, что имеющиеся уже в жидкости катионы в силу осмотического давления, которое они обуславливают, и в меру этого давления осаждаются на металле, нейтрализуя находящиеся на его поверхности электроны.

Если приготовить раствор солей разных металлов так, чтобы концентрации, а следовательно, и парциальные осмотические давления p катионов были одинаковы, и опустить в эти растворы электроды, сделанные из соответствующих металлов, то в этом случае не все металлы окажутся заряженными отрицательно по отношению к жидкостям.

Вследствие равенства парциальных осмотических давлений катионов во всех растворах из них на единицу поверхности каждого металла осаждается одинаковое количество катионов, но вследствие различия упругостей растворения разных металлов с них уходят неодинаковые количества катионов, но в каждом случае пропорциональные упругости растворения P данного металла.

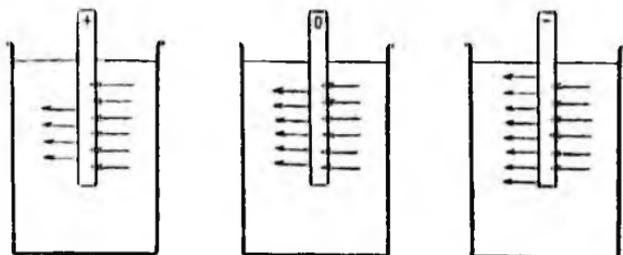


Рис. 67.

Здесь возможны три основных случая, а именно:

1) $p < P$ или $p - P < 0$. В этом случае с металла уходит катионов больше, чем на него осаждается из раствора его соли. Металл при этом будет

иметь отрицательный заряд, однако меньший, чем в чистой воде.

2) $p = P$ или $p - P = 0$. В этом случае из раствора осаждается на единицу поверхности металла столько же катионов, сколько их вышло в двойной слой. При этом разность потенциалов между жидкостью и металлом равна нулю.

3) $p > P$ или $p - P > 0$. В этом случае на единицу поверхности металла осаждается катионов больше, чем самый металл может посылать их в двойной электрический слой, — металл зарядится положительно по отношению к раствору.

Эти отношения схематически представлены на рисунке 67.

Упругости растворения разных металлов сравнивают между собой по тому потенциалу, который они приобретают по отношению к одно-нормальному раствору соответствующего катиона. Эти потенциалы носят название «нормальных потенциалов» и в дальнейшем обозначаются через e_0 .

Когда P не равно p , то потенциал одного и того же металла по отношению к раствору электролита может принимать различные значения в зависимости от концентрации, а следовательно, и парциального осмотического давления катионов в растворе.

Положим, что приготовлены два раствора, из которых в одном

парциальное осмотическое давление катионов равно p , а в другом — p_1 , причем имеет место соотношение:

$$p_1 < p < P.$$

Это соотношение показывает: 1) что в обоих растворах с электрода сходит катионов больше, чем на него осаждается из растворов, так что металл в обоих зарядится отрицательно; 2) что из первого раствора, имеющего $p_1 < p$, на металл осядет меньше катионов, чем из второго раствора. Это значит, что во втором растворе отрицательный заряд металла по отношению к раствору будет не так велик, как в первом. Это представлено на рисунке 68.

Ясно, что так как растворы одной и той же соли могут быть приготовлены разных концентраций, то и соответствующий металл будет принимать разные потенциалы по отношению к этим растворам, причем более высокий положительный потенциал всегда получает металл, опущенный в раствор, имеющий большую концентрацию катионов.

Опыт показывает, что одни металлы, как, например, серебро, медь, золото, ртуть и другие «благородные», в растворах своих солей заряжаются положительно, другие, подобные железу, магнию, цинку, в растворах своих солей всегда заряжаются отрицательно.

Поэтому если имеют электрод, например из меди, то при погружении его в растворы со все возрастающей концентрацией медных катионов абсолютная величина потенциала электрода увеличивается; если же электрод сделан из металла, заряжающегося в растворах своих солей отрицательно, например из цинка, то при погружении его в растворы с возрастающей концентрацией получают уменьшение абсолютной величины (отрицательного) потенциала.

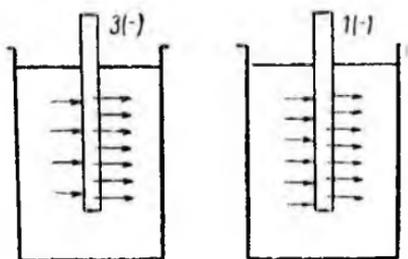


Рис. 68.

Основная формула теории Нернста

§ 7. Принимая во внимание изложенное в предыдущем параграфе, нетрудно найти математическое выражение скачка потенциала на границе соприкосновения между металлом и раствором его соли. Выше было указано, что скачок потенциала, возникающий в этом месте, называют электродным потенциалом. Условимся измерять его по направлению от металла к раствору. Очевидно, что при измерении его от раствора к металлу получим ту же величину, но с обратным знаком.

Обозначим буквой P электролитическую упругость растворенного металла и буквой p — парциальное осмотическое давление катиона того же металла в растворе, куда опущена металлическая пластинка.

Вследствие электролитической упругости растворения металлическая пластинка посылает в раствор катионы в количестве, пропорциональном величине P .

Пропуст ток внешнего источника так, чтобы один грамм-катион выделился из раствора на пластинке, и найдем выражение для совершенной работы.

Работа может быть выражена двумя способами: 1) в электрохимических единицах — работа тока и 2) в механических единицах.

Если в растворе находятся n -валентные катионы, для осаждения одного грамм-катиона требуется nF кулонов, и если электродный потенциал равен e , то работа осаждения равна:

$$A = nFe.$$

Когда от электрода отделяются ионы, то их упругость понижается с P до p , работа же, совершаемая при этом, равна работе перехода газа от давления P к давлению p ; можно представить себе, что процесс совершается так: сперва ионы, растворяясь, переходят от упругости P к осмотическому давлению P , причем никакой внешней работы не совершается, а затем давление понижается с P до p , причем совершается работа, равная $A = RT \ln \frac{P}{p}$ для одного грамм-иона (в тепловых единицах), работа же осаждения одного грамм-катиона равна $A = RT \ln \frac{P}{p}$, отсюда:

$$nFe = RT \ln \frac{P}{p}; \quad e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}. \quad (III)$$

Так как благородные металлы имеют очень малую электролитическую упругость расстворения, и для них $p > P$, то

$$\frac{P}{p} > 1, \quad \ln \frac{P}{p} > 0$$

и e имеет положительное значение; для металлов неблагородных $P > p$, дробь $\frac{P}{p} < 1$, $\ln \frac{P}{p} < 0$ и e имеет отрицательное значение.

Во многих отношениях удобнее пользоваться при вычислениях не парциальным осмотическим давлением катиона, а его концентрацией c . Чтобы получить соответствующее выражение, вспомним, что в силу электростатического притяжения между электронами, которые останутся в толще металла, и перешедшими в раствор катионами последние располагаются в тонком слое, прилегающем к металлу, создавая некоторую концентрацию, которую обозначим C_0 .

Именно

$$P = RTC_0 \\ p = RTc;$$

тогда

$$e = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C_0}. \quad (IV)$$

где C_0 — величина постоянная, характерная для данного металла.

Переходя к десятичным логарифмам, получим:

$$e = \frac{RT \cdot 2,303}{nF} \lg \frac{c}{C_0}, \quad (\text{V})$$

где 2,303 — фактор перевода натуральных логарифмов в десятичные.

Принимая во внимание, что $R = 8,31$ джоуля, и $F = 96\,500$ кулонов, имеем:

$$e = 0,0001983 \cdot \frac{T}{n} \cdot \lg \frac{c}{C_0}, \quad (\text{VI})$$

или, вводя обозначение: $0,0001983 T = \xi$, уравнение (VI) перепишем в следующем виде:

$$e = \frac{\xi}{n} \lg \frac{c}{C_0}. \quad (\text{VII})$$

Так как концентрация катиона может быть определена из концентрации электролита и его степени диссоциации и T — термометром, то для вычисления электродного потенциала при известной валентности катиона следовало бы только найти значения P или C_0 .

Однако можно преобразовать формулу (VII) так, что постоянная C_0 выйдет в качестве слагаемого в т. н. нормальный потенциал. Переписывая уравнение (VII):

$$e = \left(-\frac{\xi}{n} \lg C_0 \right) + \frac{\xi}{n} \lg c \quad (\text{VIII})$$

мы видим, что выражение в скобках представляет потенциал электрода при концентрации ионов металла, равной единице; потенциал электрода при $c = 1$ называется нормальным потенциалом (e_0):

$$e_0 = -\frac{\xi}{n} \lg C_0. \quad (\text{IX})$$

Формула (VIII) принимает окончательный вид:

$$e = e_0 + \frac{\xi}{n} \lg c. \quad (\text{X})$$

Таким образом, возникает необходимость в определении величины нормального потенциала в вольтах.

Концентрационные цепи

§ 8. Соображения, высказанные выше, а также рассмотрение формулы согласно приводят к заключению, что возможно получить электродвижущую силу от цепи, оба электрода которой сделаны из одного и того же металла с одинаковыми физическими и химическими свойствами, если они погружены в растворы, имеющие разные c_1 и c_2 , а также, что можно получить э. д. с. от цепи, в которой оба электролита физически и химически идентичны и металлы одинаковы, при условии, если будет найден способ сделать различными их упругости растворения. Такой способ известен и состоит в том, что электроды

изготавливают не из чистого металла, а из амальгам разных концентраций. Если электрод газовый, то упругость растворения может быть изменена, если газ насыщает металлическую пластинку под разными давлениями.

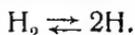
В цепях обоих типов э. д. с. возникает за счет разницы концентраций, и такие цепи носят название концентрационных цепей.

Цепь из газовых электродов

§ 9. Такие электроды можно построить, пользуясь свойством платины поглощать различные газы. При этом получается как бы сплав газа с платиной, действующий как менее благородная составная часть (в данном случае как поглощенный газ).

Для приготовления газовых электродов обыкновенную блестящую платиновую пластинку покрывают путем электролиза мелко раздробленной платиной — «платинируют» электроды. Такие электроды погружают до половины в электролит так, чтобы другая половина находилась в атмосфере газа, которым желательно насытить платину. Газ над электролитами можно иметь под различными давлениями, вследствие чего растворение его в платине будет различно и электролитическая упругость растворения газа, например водорода, также различна: P_1 одного электрода будет не равным P_2 другого. Два таких электрода, залитые одним и тем же электролитом, должны дать определенную разность потенциала.

В платине растворяются молекулы H_2 , а не атомы H , из нее же в раствор выходят катионы H^+ . Это значит, что внутри платины молекулы H_2 сначала распадаются на атомы:



Концентрация атомов, очевидно, зависит от концентрации H_2 , последняя же — от того же давления h , под которым платина насыщается водородным газом.

Согласно закону Генри, концентрация водорода в платине равна:

$$C_{H_2} = k_1 \cdot h.$$

С другой стороны, по закону действующих масс имеем:

$$C_{H_2} = k_2 \cdot C_H^2$$

отсюда:

$$C_H = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} \cdot h} = a \sqrt{h}.$$

Если построить концентрационную цепь из двух платиновых электродов, насыщенных водородом, один под давлением h_1 , а другой под давлением h_2 , и залить их общим раствором, то согласно формуле Нернста

$$E = \frac{RT}{2F} \lg \frac{C_H'}{C_H''},$$

или

$$E = \frac{RT}{2F} \lg \sqrt{\frac{h_1}{h_2}} = \frac{RT}{4F} \lg \frac{h_1}{h_2}. \quad (XI)$$

Положительным плюсом будет платина, менее насыщенная водородом. Экспериментальные определения Иннеса, а также Таммана подтверждают правильность выведенной формулы.

Газовые цепи могут быть построены насыщением платины хлором, кислородом и др.

Для хлорной цепи формула идентична с формулой для водородной, для кислородной отличается ввиду того, что кислород двухвалентен и для него $n=2$.

Концентрационные цепи из электролитов с различными c_1 и c_2

§ 10. Другого типа концентрационные цепи получают, когда при одинаковых P , иначе говоря, при одинаковых электродах, пользуются электролитами различных концентраций. В этом случае имеем:

$$e_1 = e_0 + \frac{\xi}{n} \lg c_1$$

$$e_2 = e_0 + \frac{\xi}{n} \lg c_2.$$

Отсюда:

$$E = e_1 - e_2 = \frac{\xi}{n} \lg \frac{c_1}{c_2}. \quad (\text{XII})$$

Надо всегда помнить, что c в формуле Нернста обозначает концентрацию катионов, выраженную в молях, и отнюдь не концентрацию электролитов.

Если желательно поставить в формулу концентрацию электролита, то необходимо вводить в качестве множителя степень диссоциации.

В этом случае формула приобретает вид:

$$E = \frac{\xi}{n} \lg \frac{\alpha_1 c_1'}{\alpha_2^2 c_2'}, \quad (\text{XIII})$$

где c_1' и c_2' — концентрация электролитов.

Лишь в пределе при $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ получаем:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{c_1'}{c_2'}.$$

Рассмотрим типичный пример такой цепи, составленной: а) из серебряного электрода, опущенного в 0,1 N раствор азотнокислого серебра (c_1) и б) из другого такого же электрода, опущенного в 0,01 N раствор азотнокислого серебра (c_2). Оба раствора соприкасаются, и оба электрода соединены проводом (рис. 69).

Решим прежде всего вопрос, как пойдет ток в этой цепи.

Оба электрода одинаковы и, следовательно, имеют одну и ту же электролитическую упругость растворения, но концентрация электролита в растворах различна и в первом растворе в 10 раз меньше, чем во вто-

ром. Ввиду этого из первого раствора на электрод будет осаждаться в единицу времени больше ионов серебра, чем из второго, и, следовательно, первый электрод зарядится до более высокого положительного потенциала, и направлением положительного тока во внешней цепи будет направление от электрода, опущенного в более концентрированный раствор, к электроду, опущенному в менее концентрированный.

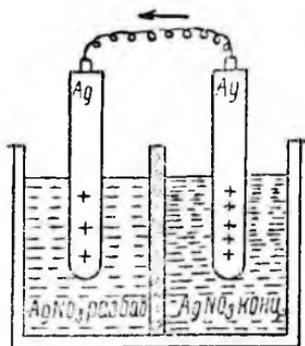
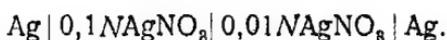


Рис. 69. Схема концентрационной серебряной цепи.

Это правило справедливо для всех случаев концентрационных цепей подобного рода.

Условившись на первом месте писать электрод, заряжающийся до более высокого положительного потенциала, получаем следующее выражение для цепи:



Электродвижущая сила рассматриваемой цепи может быть легко вычислена по выведенной формуле:

$$E = \xi \lg \frac{c_1}{c_2} = \xi \lg 10.$$

Для температуры 18°C это дает $0,0578$ вольта.

Опыт дает $E = 0,055$ вольта, т. е. разницу на $0,0028$ вольта, или на 5% .

Причиной такой разницы является допущение о равенстве $\frac{c_1}{c_2}$ и $\frac{c'_1}{c'_2}$.

Для введения поправки нужно учесть степень диссоциации $0,1N$ и $0,01N$ растворов AgNO_3 . Оказывается, что хотя эта поправка и уменьшает расхождение между расчетом и опытом, но не устраняет расхождения. Для устранения же его необходимо учитывать еще диффузионный потенциал, возникающий на границе соприкосновения двух различных растворов. После внесения всех необходимых поправок получаем: $E = 0,0563$, что уже является достаточно удовлетворительным.

На примере рассмотренной цепи видно, что электродвижущую силу концентрационных цепей этого рода также можно рассчитать с достаточной точностью, пользуясь формулой Нернста.

Диффузионный потенциал

§ 11. При точных вычислениях необходимо учитывать величину электродвижущей силы на границе соприкосновения растворов двух электролитов — величину так называемого диффузионного потенциала.

Рассмотрим простейший случай возникновения диффузионного потенциала в месте соприкосновения двух растворов одного и того же электролита разных концентраций. Когда имеются два раствора, например соляной кислоты, то в силу различия концентраций соляная кислота будет диффундировать от более концентрированного раствора к менее концентрированному. Но так как фактически передвигаются ионы H^+ и Cl^- ,

то ионы водорода, как более быстрые, первые пересекают границу раздела между двумя растворами. Ионы водорода поэтому сообщают на границе раздела двух фаз более разбавленному раствору положительный заряд, а ионы хлора сообщают менее разбавленному раствору отрицательный заряд. В случае соприкосновения двух растворов щелочи разных концентраций более разбавленный раствор на границе раздела приобретает отрицательный заряд, так как ионы OH^- передвигаются быстрее любых катионов.

Величина возросшей разности потенциалов не продолжает возрастать по мере диффузии, так как в действие вступают электростатические силы, и скорости обоих родов ионов выравниваются.

Предположим для простоты, что ионы электролита одновалентны. В этом случае, когда через границу между растворами проходит 96 500 кулонов, работа равна:

$$A = Fe_d.$$

Работа совершается частью катионами (A_1), частью анионами (A_2), пропорционально их числам переноса.

Если концентрации по обеим сторонам границы соприкосновения обозначим через c_1 и c_2 , то:

$$A_1 = \frac{U_k}{U_k + U_a} RT \ln \frac{c_2}{c_1},$$

$$A_2 = - \frac{U_a}{U_k + U_a} RT \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Знак минус стоит потому, что движение анионов противоположно движению катионов. Работа $A = A_1 + A_2 = Fe_d$ откуда:

$$e_d = - \frac{U_k - U_a}{U_k + U_a} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}. \quad (\text{XIV})$$

Заменяя скорости ионов пропорциональными им подвижностями, находим:

$$e_d = - \frac{l_k - l_a}{l_k + l_a} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

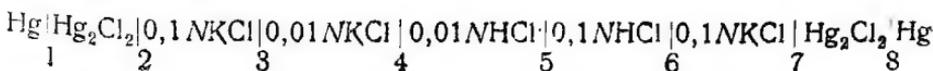
или

$$e_d = - \xi \left(\frac{l_k - l_a}{l_k + l_a} \right) \lg \frac{c_1}{c_2}. \quad (\text{XV})$$

Для n -валентных ионов формула (XV) получает следующий вид:

$$e_d = - \frac{\xi}{n} \left(\frac{l_k - l_a}{l_k + l_a} \right) \lg \frac{c_1}{c_2}. \quad (\text{XVI})$$

Выведенные отношения были получены впервые Нернстом и выводы проверялись как им самим, так и рядом других исследователей. Для проверки выводов Нернстом была изучена цепь, построенная по довольно сложной схеме, а именно:



Вертикальные черточки означают, что написанные рядом вещества приведены в соприкосновение. Таких мест соприкосновения в цепи 8, не считая того, что ртуть соединяется с ртутью металлическим проводником. На всех 8 границах должны возникнуть электродвижущие силы. При ближайшем рассмотрении мы видим, что e_1 равно и противоположно e_3 ; e_2 равно и противоположно e_7 ; e_8 и e_6 также равны и противоположны, поскольку степени диссоциации KCl и HCl равны.

Таким образом остаются неуравновешенными только e_4 и e_5 ; от их величины зависит E всей цепи.

Используя только что выведенную формулу, получаем:

$$E = -\xi \left(\frac{l'_k - l'_a}{l'_k + l'_a} - \frac{l''_k - l''_a}{l''_k + l''_a} \right) \lg 10.$$

Вычисления после подстановки l'_k и l'_a дают для 18°C $E = 0,0397$ вольта, опыт дает $-0,0357$ вольта.

Если раствор содержит больше чем два иона, то получаются более сложные выражения, которые мы не приводим.

Чтобы не производить вычисления диффузионного потенциала, Нернстом был дан способ его элиминирования. Этот метод состоит во включении промежуточного электролита между двумя полуэлементами. Опыт показывает, что диффузионный потенциал понижается и не превышает 1—2 милливольт, если в качестве промежуточного электролита применять насыщенный раствор хлористого калия или концентрированные растворы (5*N*) азотнокислого аммония. В лабораторной практике преимущественно применяют хлористый калий. При включении промежуточного электролита $e_a = 0$ и формула (II) дает э. д. с., практически совпадающую с определенной экспериментально.

Применение концентрационных цепей

§ 12. Концентрационные цепи не могут служить для получения электроэнергии главным образом по той причине, что по мере их действия концентрации выравниваются, и происходит неуклонное падение их электродвижущей силы, совершенно исключающее практическое использование для этой цели цепей этого рода, но их значение огромно, так как они являются единственно надежным методом измерения ионных концентраций и в отдельных случаях служили для установления валентности ионов.

Определение концентраций ионов по э. д. с. цепи

§ 13. Имея простой и удобный способ опытного измерения электродвижущей силы методом Поггендорфа, исследователь получает мощное орудие для решения вопроса о концентрациях определенных ионов в растворах.

В отдельных случаях этот вопрос может быть решен методом электропроводности, а именно в тех, когда в растворе имеется только один какой-нибудь электролит. Зная общую концентрацию, например уксусной кислоты, можно, определив степень диссоциации, вычислить концентра-

нию водородных ионов. Однако метод электропроводности оказывается недостаточным для решения того же вопроса, когда, кроме уксусной кислоты, в растворе находится и другой электролит, так как значение удельной электропроводности зависит от концентраций и подвижностей всех ионов, находящихся в растворе.

Также, если дан, например, раствор, содержащий азотнокислые соли серебра и меди, то измерение электропроводности не дает указаний на концентрацию иона серебра, но э. д. с. цепи с серебряными электродами, из которых один будет опущен в раствор известной концентрации AgNO_3 , а другой в исследуемый раствор AgNO_3 , позволит решить вопрос о концентрации ионов Ag^+ , так как металлическое серебро находится в равновесии только с ионами серебра, и значение э. д. с. зависит только от их концентрации.

В формуле:

$$E = \frac{\xi}{n} \lg \frac{c_1}{c_2},$$

c_1 и c_2 означают концентрации ионов; а потому, приготовив раствор так, чтобы концентрация ионов в нем была точно известной, например c_1 , и составив цепь из этого раствора и другого с неизвестной концентрацией ионов x , можно, воспользовавшись подходящими электродами и измерив опытным путем величину электродвижущей силы, вычислить неизвестную концентрацию ионов x .

Рассмотрим в качестве примера серебряную цепь ($x < 1$):



Для нее при 27° по формуле имеем:

$$E = \xi \lg \frac{1}{x} = \xi (-\lg x).$$

Предположим, что измерение дало:

$$E = 0,15 \text{ вольта,}$$

тогда:

$$-\lg x = \frac{0,15}{0,06} = 2,5$$

$$\lg x = -2,5,$$

отсюда:

$$x = 0,0032N.$$

Из приведенного примера видно, что метод измерения электродвижущих сил концентрационных цепей позволяет узнать состояние растворенного вещества. Аналитическая химия учит приемам определения количеств веществ. Так, например, имея титрованный раствор щелочи, методом титрования с индикатором можно установить количество серной, соляной, уксусной и тому подобных кислот; титрованием азотнокислым серебром можно при подходящем индикаторе установить количество хлора, брома и т. п.

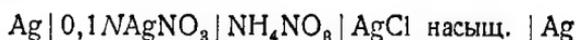
Известно, что в уксусной кислоте лишь ничтожная доля ионогенного водорода находится в виде ионов, большая часть находится в недиссоциированных молекулах; в растворе соляной кислоты отношения обратны. Между тем при титровании равных объемов и уксусной и соляной кислоты одной и той же нормальности расходуются равные объемы щелочи. Метод титрования не позволяет различить водородные ионы и атомы водорода, которые могут стать ионами, или серебряные ионы и те атомы серебра, которые могут перейти в состояние ионов, измерение же э. д. с. цепей дает возможность определить, какая доля всего, например, серебра или водорода, в данный момент при данных условиях находится в виде ионов, определить так называемую активную концентрацию ионов.

В дальнейшем будет указано, как методом измерения э. д. с. можно определить и общую концентрацию электролита.

Определение растворимости труднорастворимых веществ методом измерения э. д. с.

§ 14. Если построить цепь из раствора азотнокислого серебра известной концентрации и насыщенного раствора хлористого или бромистого, иодистого и т. п. серебра с серебряными электродами, то измерение э. д. с. такой цепи позволит определить растворимость хлористого (бромистого, иодистого и т. п.) серебра.

Для цепи:



опытом найдено, что $E = 0,22$ вольта при 18°C . Так как степень диссоциации $0,1N\text{AgNO}_3$ равна $\alpha = 0,82$, то находим:

$$E = \xi \lg \frac{0,082}{x} = 0,22,$$

где x — концентрация Ag^+ ионов в насыщенном растворе AgCl . Отсюда:

$$x = 1,3 \cdot 10^{-6}N.$$

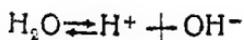
Считая, что в столь разбавленном растворе хлористое серебро диссоциировано полностью, получаем, что в литре растворяется

$$143,5 \cdot 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ г} = 0,0187 \text{ г хлористого серебра при } 18^\circ\text{C}.$$

Таким же приемом находят растворимость других галоидных солей серебра, каломели, сернистых металлов, гидратов и т. д.

Определение константы диссоциации воды

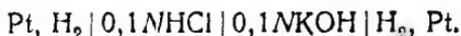
§ 15. В чистой воде, а также и в водных растворах независимо от химического характера растворенного вещества происходит диссоциация воды по уравнению:



Ввиду этого в растворе едкой щелочи имеются водородные ионы; этот раствор может быть использован для построения концентрационной

водородной цепи, изучение которой позволяет определить константу диссоциации воды. На это впервые указал В. Оствальд.

Строим цепь из водородного электрода (т. е. платины, насыщенной водородным газом, см. выше), опущенного в раствор соляной кислоты, и другого такого же электрода, опущенного в раствор едкого калия, и оба раствора приводим в соприкосновение:



При этом должна возникать электродвижущая сила:

$$E = \xi \lg \frac{c_1}{c_2},$$

где c_1 — концентрация ионов водорода в растворе кислоты, а c_2 — в растворе щелочи.

Ввиду того что оба электрода одинаковы и насыщены при одинаковом атмосферном давлении, их упругость растворения на величину электродвижущей силы не влияет.

Если растворы были 0,1N, то степень диссоциации кислоты равна $\alpha = 0,888$ (при 18°). Определяя опытом E , можно вычислить c_2 . После внесения поправок на диффузионный потенциал оказывается, что $E = 0,6951$ вольта при 18°.

Следовательно:

$$0,6951 = \xi \lg \frac{c_1}{c_2}$$

$$\lg \frac{c_1}{c_2} = \frac{0,6951}{0,0577} = 10^{12,045}.$$

Так как $c_1 = 0,0888$, то:

$$c_2 = \frac{0,0888}{10^{12,045}} = 0,0888 \cdot 10^{-12,045}.$$

Концентрация ионов гидроксидов определяется из степени диссоциации едкого калия. Для него $\alpha = 0,892$, следовательно, $c_{\text{OH}^-} = 0,0892$. Отсюда:

$$K_w = 0,0888 \cdot 10^{-12,045} \cdot 0,0892 = 0,73 \cdot 10^{-14}.$$

Пользуясь значением константы, можно вычислить концентрации иона водорода (и гидроксидов) в чистой воде. Так как для воды концентрации ионов водорода и гидроксидов равны, то $c_{\text{H}^+}^2 = K_w$, откуда:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = \sqrt{0,73 \cdot 10^{-14}} = 0,86 \cdot 10^{-7}.$$

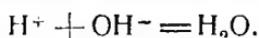
Из данных по электропроводности воды Кольрауша ($\lambda = 4 \cdot 10^{-8}$) можно рассчитать, что $c_{\text{H}^+} = 0,82 \cdot 10^{-7}$ — числа, практически совпадающие.

Водородное число c_{H^+} и водородный показатель pH

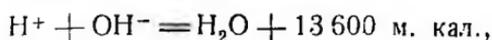
§ 16. Константа диссоциации воды и вычисленная из нее концентрации водородных ионов изменяются с переменной температурой.

Теплота нейтрализации всех сильных кислот любыми сильными основаниями по измерениям Ю. Томсена в среднем равна $+13640$ м. кал.

(см. гл. IV), и это постоянство объясняется тем, что при взаимодействии любых кислот со щелочами протекает одна и та же реакция:



Поскольку в воде мы имеем равновесие:



то, согласно принципу Ле-Шателье, повышение температуры должно смещать равновесие в сторону увеличения концентрации ионов водорода и гидроксила, так как их образование совершается с поглощением тепла. Ввиду этого константа K_w должна возрастать при повышении температуры.

Ввиду огромной важности определения концентрации H^+ ионов константа диссоциации воды определялась многими исследователями. Средние данные результатов определений приводятся в следующей таблице.

Таблица 55

Температура	K_w	c_{H^+}	Температура	K_w	c_{H^+}
0°	$0,12 \cdot 10^{-14}$	$0,11 \cdot 10^{-7}$	35°	$2,71 \cdot 10^{-14}$	$1,65 \cdot 10^{-7}$
16°	0,63	0,79	37°	3,13	1,77
18°	0,74	0,85	40°	3,8	1,95
20°	0,86	0,93	50°	8,0	2,83
22°	1,01	1,00	60°	12,6	3,55
24°	1,19	1,09	70°	21,2	4,60
26°	1,38	1,17	80°	35,0	5,92
28°	1,62	1,27	90°	53,0	7,28
30°	1,89	1,37	100°	73,0	9,55

Как видно, константа диссоциации воды и концентрация H^+ увеличиваются с температурой чрезвычайно быстро, но, конечно, вода остается нейтральной, так как при всякой температуре $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-}$. Реакция будет кислой, если при температуре 22° от прибавления посторонних веществ c_{H^+} в растворе будет больше $1 \cdot 10^{-7}$ или при температуре 30° больше $1,37 \cdot 10^{-7}$ и т. п.

В этом случае в силу равенства:

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_w$$

концентрация гидроксила станет меньше концентрации ионов водорода.

Вообще, если в растворе при 22°

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-7} = c_{\text{OH}^-} \text{ — реакция нейтральная,}$$

$$c_{\text{H}^+} > 10^{-7} > c_{\text{OH}^-} \text{ — реакция кислая,}$$

$$c_{\text{H}^+} < 10^{-7} < c_{\text{OH}^-} \text{ — реакция щелочная.}$$

Для других температур получаем аналогичные соотношения.

Так как $K_w = 10^{-14}$, можем писать (для $t = 22^\circ$):

$$c_{\text{H}^+}, \text{ равная } 10^{-2}, \text{ соответствует } c_{\text{OH}^-}, \text{ равной } 10^{-12}$$

$$c_{\text{H}^+} \gg 10^{-8} \gg c_{\text{OH}^-} \gg 10^{-11}$$

$$c_{\text{H}^+} \gg 10^{-4} \gg c_{\text{OH}^-} \gg 10^{-10} \text{ и т. д.}$$

Вместо выражения «концентрация водородных ионов» часто употребляют более краткое — «водородное число».

Зеренсен предложил следующее обозначение. Если $c_{H^+} = 10^{-a}$, то $\lg c_{H^+} = -a$ и $-\lg c_{H^+} = a$. Это вполне характеризует кислотность среды и может служить для этой цели вместо c_{H^+} . В то же время обозначение водородного числа через его логарифм сокращает вычисление. Десятичный логарифм концентрации водородных ионов, взятый с обратным знаком, называют «водородным показателем» и обозначают символом pH или pH или P_H , так что получаем выражение:

$$-\lg c_{H^+} = \text{pH}.$$

Одинаково можно говорить о pOH , pCl , pAg и т. д.

В приведенном выше примере вычисления концентрации катиона серебра встречалось выражение:

$$-\lg c_{\text{Ag}^+} = 2,5.$$

Можно было бы написать:

$$\text{pAg} = 2,5.$$

Чтобы показать способ пересчета c_{H^+} на pH и обратно, приведем следующие примеры:

1) $c_{H^+} = 10^{-7}$, $\lg c_{H^+} = -7$, $\text{pH} = 7$

2) $c_{H^+} = 9,3 \cdot 10^{-8}$, $\lg c_{H^+} = 0,9685 - 8 = -7,03$, $\text{pH} = 7,03$

3) $c_{H^+} = 3,55 \cdot 10^{-7}$, $\lg c_{H^+} = 0,5502 - 7 = -6,45$, $\text{pH} = 6,45$

4) $\text{pH} = 8,3$, $\lg c_{H^+} = -8,3$; $c_{H^+} = 10^{-8,3} = 10^{-0,7} \cdot 10^{-8} = 5,01 \cdot 10^{-9}$.

Для вычисления pOH по известному pH исходят из уравнения $c_{H^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$, которое логарифмированием приводится к виду:

$$(-\lg c_{H^+}) + (-\lg c_{\text{OH}^-}) = 14,$$

или

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

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Определение электродных потенциалов

§ 17. При вычислении э. д. с. цепей с разными металлическими электродами знание нормальных потенциалов, входящих в уравнение Нернста (X), является уже необходимым. С этим вопросом связано и определение абсолютных значений отдельных электродных потенциалов.

На изыскание способов определения отдельных электродных потенциалов было затрачено много труда самими выдающимися физико-химиками. Сюда относятся работы Липпмана, Гельмгольца, Оствальда, Нернста и др.

Метод построения электрода с определенной разностью потенциала электрод/электродлит был предложен Гельмгольцем.

§ 18. Гельмгольтц исходил из предположения, что для образования двойного электрического слоя на границе между ртутью и серной

кислотой требуется известное время. Он полагал, что если засгавить ртуть капельками быстро вытекать из капиллярного отверстия, то эти капельки будут уносить образовавшиеся заряды. При известной скорости вытекания, превышающей скорость образования двойного электрического слоя, струя капелек постепенно унесет весь заряд. В конечном счете разность потенциалов между ртутью и серной кислотой делается равной нулю.

Включив такую систему в цепь и измерив общую электродвижущую силу цепи, можно было бы сразу получить величину разности потенциалов между вторым электродом и электролитом. На рисунке 70 представлен капельный электрод, построенный по идее Гельмгольца Оствальдом и усовершенствованный Пашеном.

Опыт показывает, что струя ртути действительно уносит заряды, но явление диффузии препятствует полному разряжению. Потенциалы лишь приближаются к нулю, но истинного нулевого электрода не получается. Ввиду этого измерения и при помощи капельного (струйчатого) электрода становятся ненадежными.



Рис. 70. Капельный электрод.

Водородный электрод сравнения

§ 19. Ввиду указанных затруднений пришлось отказаться от установления абсолютного электрометрического нуля, и по предложению Нернста пользуются условным нулем, от которого и отсчитывают значения электродвижущих сил. Таким условным нулем принимают разность потенциала на границе соприкосновения водородного электрода (при давлении в 1 атм.) с 1,0 *N* раствором H^+ . Значение такого условного нуля можно сравнить с нулем температурной шкалы Цельсия. Вполне условно, что за нуль мы принимаем именно точку замерзания воды. Можно было бы принять и точку замерзания бензола, и точку кипения воды, и пр.

Потенциал именно водородного электрода принимаем за нуль потому, что водород удобно делит все металлы на две группы по их отношению к кислотам, а так как он является и одним из восстановителей, то и в этом отношении он удобно делит вещества на две группы.

Очень удобный для расчетов, как условный уровень, он представляет ряд технических неудобств. Для точного соответствия приготовленного электрода условному нулю необходимо, чтобы насыщение производилось действительно при одной атмосфере давления, чего нелегко достигнуть по двум причинам: во-первых, давление атмосферы во время насыщения может не быть равным 760 мм, и тогда требовались бы довольно сложные регуляторы, во-вторых, к водороду может оказаться подмешанным какой-либо индифферентный (в лучшем случае) газ, так что даже при внешнем давлении в 760 мм парциальное давление водорода не будет равняться одной атмосфере. Для самого насыщения нужен совершенно чистый водородный газ, и здесь сталкиваются с громоздкостью аппарата для добывания и очистки водородного газа.

Неудобством является также возникновение больших диффузионных потенциалов при соединении этого электрода в цепь с другим благодаря тому, что электролит содержит быстрый катион водорода.

Каломельный электрод сравнения

§ 20. Ввиду указанных неудобств водородного электрода часто пользуются «каломельным электродом», предложенным Оствальдом. Каломельный электрод представляет систему: ртуть в насыщенном каломелью растворе хлористого калия.

Употребляют растворы хлористого калия различной концентрации, а именно или $1,0N$, или $0,1 N$, или насыщенный.

Величину потенциала каломельных электродов устанавливают, соединяя их в цепь с водородным электродом, причем ртуть в цепи служит анодом.

Электродвижущая сила цепи:



измеряется обычным способом. Так как e_2 представляет потенциал водородного электрода, который принимают условно за нуль, то:

$$E = e_1 - e_2 = e_1.$$

Опыт дает для электрода с $1,0N$ хлористым калием $e = 0,283$, для электрода с $0,1 N$ хлористым калием $e = 0,337$, в случае насыщенного хлористого калия получаем $e = 0,2503$ вольта. Все для 18°C .

На рисунке 71 изображена форма, приданная Оствальдом каломельному электроду.

Водородный электрод с $1,0N\text{H}^+$ и каломельный с $1,0N\text{KCl}$ часто называют нормальными электродами сравнения.

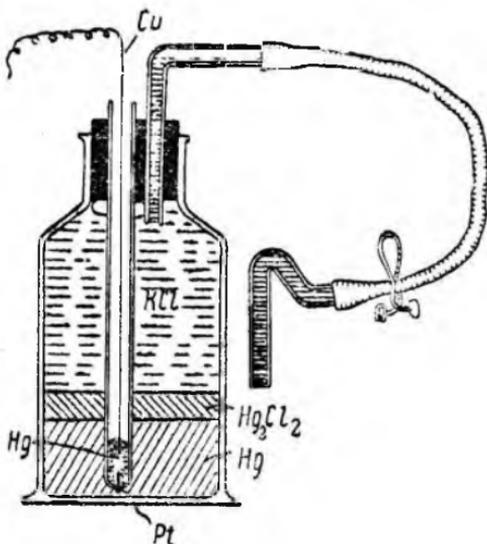


Рис. 71. Каломельный электрод Оствальда.

Определение величины потенциала между металлом и раствором его соли

§ 21. Пользуясь нормальными электродами водородным или каломельным, можно определить электродвижущую силу между любым металлом и раствором его соли. Чем более низкий потенциал покажет металл относительно раствора соли, тем значит с большей интенсивностью он дает ионы. Ионы другого металла, заряжающиеся не до столь низкого потенциала, должны под действием первого выделяться из раствора солей.

Таким образом, определение скачка потенциала на границе электрод электролит позволяет судить о химической энергии металла и установить количественные отношения в «ряде напряжений» Вольта.

Два ряда значений, приведенных в следующей таблице 56, для всех электродов указывают на относительный характер получаемых величин, что с неизбежностью следует из того, что оба принятые для сравнения электрода дают лишь условный нулевой уровень.

Эта условность не мешает, однако, вычислению электродвижущей силы цепей, которые могут быть составлены из этих электродов.

Таблица 56

Электрод	e_0	e_0	Электрод	e_0	e_0
	по кало- мельному	по водо- родному		по кало- мельному	по водо- родному
	электроду			электроду	
Li/Li+	-3,30	-3,02	H ₂ /H+	-0,28	0,00
K/K+	-3,20	-2,92	Bi/Bi+++	-0,08	-0,2
Rb/Rb+	-3,20	-2,92	Sb/Sb+++	-0,04	+0,24
Ca/Ca++	-3,16	-2,88	As/As+++	+0,02	+0,3
Ba/Ba++	-3,08	-2,8	Cu/Cu++	+0,06	+0,34
Na/Na+	-2,99	-2,71	Co/Co+++	+0,12	+0,4
Sr/Sr++	-2,98	-2,7	Cu/Cu+	+0,24	+0,52
Mg/Mg++	-2,68	-2,4	Tl/Tl+++	+0,44	+0,72
Mn/Mn++	-1,28	-1,0	Ag/Ag+	+0,52	+0,8
Zn/Zn++	-1,04	-0,76	Hg/Hg ₂ ++	+0,52	+0,8
Cr/Cr++	-0,83	-0,55	Hg/Hg+	+0,58	+0,86
Cr/Cr+++	-0,78	-0,5	Au/Au+++	+1,08	+1,36
Fe/Fe++	-0,71	-0,43	Au/Au+	+1,22	+1,5
Cd/Cd++	-0,68	-0,4	Te тверд./Te--	-1,09	-0,91
Tl/Tl+	-0,61	-0,33	Se тверд./Se--	-1,05	-0,77
Co/Co++	-0,54	-0,26	S тверд./S--	-0,83	-0,55
Ni/Ni++	-0,50	-0,22	J ₂ тверд./J-	+0,26	+0,54
Pb/Pb++	-0,43	-0,15	Br ₂ жидк./Br-	+0,42	+0,54
Sn/Sn++	-0,38	-0,10	Cl ₂ газ./Cl-	+1,08	+1,36
Fe/Fe+++	-0,32	-0,04	F ₂ газ./F-	+2,56	+2,84

Пакажем способ вычисления э. д. с. цепи на примере элемента Даниэля с нормальными растворами ионов Cu⁺⁺ и Zn⁺⁺.



Электрод Cu | 1NCu⁺⁺ по отношению к водородному дает, согласно таблице:

$$e_{01} = +0,34 \text{ вольта.}$$

Электрод Zn | 1NZn⁺⁺ дает:

$$e_{02} = -0,76 \text{ вольта.}$$

Э. д. с. элемента равна:

$$E = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ вольта.}$$

Аналогично по каломельному:

$$\begin{aligned} e_{01} &= +0,06 \\ e_{02} &= -1,04 \\ E &= 0,06 - (-1,04) = 1,1. \end{aligned}$$

Вычисление э. д. с. гальванических цепей

§ 22. Теперь, когда значения нормальных потенциалов, определенных относительно условного нулевого значения, известны, можно вывести полную формулу для вычисления э. д. с. гальванических цепей. Пусть имеем гальваническую цепь



где n_1 и n_2 валентности ионов; обозначим концентрации ионов $M_1^{+n_1}$ и $M_2^{+n_2}$ через c_1 и c_2 . Электрод M_1 заряжен положительно, электрод M_2 — отрицательно. Э. д. с. цепи равняется:

$$E = e_1 - e_2.$$

Отдельные электродные потенциалы равны:

$$\begin{aligned} e_1 &= e_{01} + \frac{\xi}{n_1} \lg c_1 \\ e_2 &= e_{02} + \frac{\xi}{n_2} \lg c_2. \end{aligned}$$

Вычитая из верхнего уравнения нижнее, получим:

$$E = (e_{01} - e_{02}) + \frac{\xi}{n_1} \lg c_1 - \frac{\xi}{n_2} \lg c_2, \quad (\text{XVII})$$

или

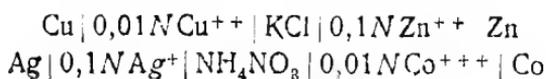
$$E = E_0 + \xi \left(\frac{1}{n_1} \lg c_1 - \frac{1}{n_2} \lg c_2 \right), \quad (\text{XVIII})$$

где $E_0 = e_{01} - e_{02}$. Если два металла равновалентны $n_1 = n_2 = n$, то формула (XVIII) принимает вид:

$$E = E_0 + \frac{\xi}{n} \lg \frac{c_1}{c_2}. \quad (\text{XIX})$$

Формулы (XVIII) и (XIX) и служат для вычисления э. д. с. гальванических цепей.

В качестве примера вычислим э. д. с. цепей:



Вычисление производим по формулам (XIX) и (XVIII), беря значения нормальных потенциалов из таблицы 56 на стр. 276.

$$E = 1,1 + \frac{0,0577}{2} \lg \frac{10^{-2}}{10^{-1}} = 1,0712 \text{ вольта}$$

$$E = 0,40 + \frac{0,0577}{1} \lg 10^{-1} - \frac{0,0577}{3} \lg 10^{-2} = 0,3808 \text{ вольта.}$$

Уравнения (XVIII) и (XIX) могут быть, понятно, применены и к определению концентрации ионов; для этого определяют E ; E_0 вычисляется по таблице нормальных потенциалов, а одна из концентраций c_1 (или c_2) должна быть известна заранее.

Э. д. с. цепей и максимальная работа химического процесса

§ 23. В обратимых цепях электроэнергия получается за счет обратимой химической реакции и может быть вычислена по уравнению максимальной работы:

$$A = RT \ln K - RT \ln \frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2}}{c_3^{n_3} c_4^{n_4}},$$

которое в приложении к реакции, происходящей в цепи, а именно:



получает вид:

$$A = RT \ln K - RT \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Выраженная в электрических единицах работа равна:

$$A = nFE,$$

отсюда:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}. \quad (\text{XX})$$

Очевидно, полученное выражение представляет уравнение Нернста для э. д. с. гальванического элемента. Таким образом, для вывода уравнения Нернста можно воспользоваться термодинамическими положениями, не прибегая к допущению существования электролитической упругости растворения. Константа равновесия K , равная отношению равновесных концентраций двух ионов в растворе, одновременно равна отношению электролитических упругостей растворения:

$$K = \frac{c_{02}}{c_{01}} = \frac{P_2}{P_1}.$$

Отношение упругостей растворения может быть вычислено из изменения E_0 цепи:

$$\ln K = \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{nFE_0}{RT}.$$

Для случая элемента Даниэля, при 0 °С, $E_0 = 1,096$ вольта.

Работа цепи делается равной нулю, и медь перестанет выделяться из медного купороса, когда будет иметь место равенство:

$$\frac{z}{n} \lg K = \frac{z}{n} \lg \frac{c_{Zn^{++}}}{c_{Cu^{++}}}$$

$$\lg K = \lg \frac{c_{Zn^{++}}}{c_{Cu^{++}}}$$

$$\lg K = \frac{1,096}{0,0273} = 40,$$

или

$$K = 10^{40}.$$

Следовательно, концентрация более благородного металла при сколь угодно большой продолжительности замыкания цепи не обращается в нуль, но при достаточно большом значении делается исчезающе малой по сравнению с концентрацией менее благородного металла, т. е. выделение благородного металла практически полное. Однако если E_0 мало, как, например, в цепи с серебряным и ртутным электродами ($E_0 = 0,0$ вольта), то выделение серебра менее благородной ртутью весьма неполно, и отношение равновесных концентраций $\frac{c_{H^+}}{c_{Ag^+}} = 1,05$, т. е. концентрации ионов в обоих металлах при наличии избыточной металлической ртути почти равны.

Возможность получения формулы Нернста из уравнения максимальной работы и одновременно простота техники измерения электродвижущих сил открывают возможность использования этого метода для определения констант равновесия. Впервые эта возможность с успехом была использована Кньюфером (1898) для исследования равновесия реакции:



Непосредственные измерения и теоретические вычисления дали прекрасное совпадение.

Кньюфер строил цепь:

Амальга таллия	Раствор KCl, насы- щенный TiCl и твер- дый TiCl	Раствор KCNS, насы- щенный TiCNS и твер- дый TiCNS	Амальга таллия
-------------------	---	--	-------------------

Согласно уравнению максимальной работы, получаем:

$$A = RT \ln K - RT \ln \frac{c_{KCl}}{c_{KCNS}},$$

где

$$K = \frac{c_{TiCNS} \cdot c_{KCl}}{c_{TiCl} \cdot c_{KCNS}}$$

но $A = nFE$, причем в данном случае валентность $n = 1$.

Отсюда:

$$E = \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{KCl}}{c_{KCNS}},$$

Так как K может быть найдено из аналитических данных, то э. д. с. цепи можно вычислить по формуле.

Вычисление э. д. с. цепи и прямое ее измерение дали хорошие совпадения, как видно из следующей таблицы.

Т а б л и ц а 57

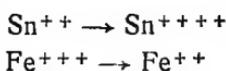
Температура опыта	K	$\frac{c_{KCl}}{c_{KCNs}}$	E (вычисл.)	E (наблюд.)
			в вольтах	
0,8°	1,74	1,55	+ 0,0027	+ 0,0037
20,0°	1,24	1,52	- 0,0052	- 0,0048
39,9°	0,85	1,50	- 0,0153	- 0,0141

Очевидно, можно вычислять константу равновесия по найденной э. д. с. цепи.

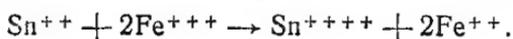
ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ЦЕПИ

Окислительно-восстановительные цепи

§ 24. Опыт показывает, что если составить цепь из раствора соли окиси железа с опущенным в него платиновым электродом и из соприкасающегося с первым раствором другого, а именно раствора соли двухвалентного олова с опущенным в него платиновым электродом, то при соединении электродов по проводу идет электрический ток, и одновременно совершается реакция:



Переход двухвалентного олова в четырехвалентное в одном растворе и переход трехвалентного железа в двухвалентное в другом растворе совершается в строго эквивалентных количествах, так что можно писать:



По характеру происходящего процесса цепь должна быть названа химической, так как очевидно, что электроэнергия в ней получается за счет химической реакции окисления ионов олова и восстановления ионов железа.

По существу, происходящий в этой и в подобных ей цепях процесс ничем не отличается от происходящего в элементах Даниэля, Лекланше и других, носящих название химических, так как и в них имеет место реакция окисления и восстановления; в элементе Даниэля восстанавливаются ионы меди и окисляется цинк:



в элементе Лекланше восстанавливаются ионы аммония и окисляется цинк:



Существенное отличие рассмотренной цепи олово — железо в том, что в ней вещество металлического электрода не претерпевает никаких химических превращений.

Такие цепи носят название окислительно-восстановительных.

Окислительно-восстановительные потенциалы

§ 25. Получение электрического тока за счет реакций окисления — восстановления было известно давно, но лишь в 1892 г. Банкрофтом было произведено исследование разнообразных цепей этого рода и систематическое измерение их электродвижущих сил. В следующей таблице помещены найденные Банкрофтом значения потенциалов, возникающих между платиной и электролитом по отношению к нормальному каломелевому электроду с 1,0N KCl, принятому за нулевой уровень (способ экспериментального определения указан в дальнейшем).

Таблица 58

Окислители — восстановители	ε	Окислители — восстановители	ε
SnCl ₂ + KOH	— 0,861	H ₂ SO ₄	+ 0,158
Na ₂ S	— 0,651	FeSO ₄ + H ₂ SO ₄	+ 0,234
Пирогаллол	— 0,482	J ₂ + KJ	+ 0,328
Водород + HCl	— 0,311	K ₃ Fe(CN) ₆	+ 0,422
K ₄ Fe(CN) ₆ + KOH	— 0,086	K ₂ Cr ₂ O ₇	+ 0,502
J ₂ + KOH	— 0,070	Cl ₂ + KOH	+ 0,626
SnCl ₂ + HCl	— 0,064	FeCl ₃	+ 0,678
Na ₂ HPO ₄	— 0,044	HNO ₃	+ 0,697
CuCl ₂	— 0,000	HClO ₄	+ 0,707
Na ₂ S ₂ O ₃	+ 0,016	Br ₂ + KOH	+ 0,755
Na ₂ SO ₃	+ 0,023	H ₂ Cr ₂ O ₇	+ 0,837
K ₄ Fe(CN) ₆	+ 0,035	HClO ₃	+ 0,856
FeSO ₄	+ 0,073	Br ₂ + KBr	+ 0,865
NaHSO ₃	+ 0,103	MnO ₂ + KCl	+ 1,068
		KMnO ₄	+ 1,203

Банкрофт работал преимущественно с 0,2-молярными растворами.

Вопросом о влиянии концентраций электролитов на значение э. д. с. окислительных цепей занимался Петерс, так же как и Банкрофт, в лаборатории В. Оствальда.

Оказалось, если построить цепь из двух платиновых электродов, из которых один опущен в раствор смеси солей Fe⁺⁺⁺ и Fe⁺⁺, взятых в одном отношении, а другой опущен в раствор смеси тех же солей, но взятых в другом отношении, то возникает ток, причем в растворе, имеющем относительно меньшую концентрацию Fe⁺⁺⁺, происходит окисление закисных ионов железа, а в растворе, имеющем относительно большую концентрацию Fe⁺⁺⁺, происходит восстановление ионов трехвалентного железа. Величина э. д. с. может быть измерена обычным способом и оказывается тем значительнее, чем сильнее отличаются отношения концентраций Fe⁺⁺⁺ и Fe⁺⁺ в двух растворах цепи.

Обратно направленный ток от внешнего источника электричества при равенстве э. д. с. внешнего источника и цепи останавливает реакцию окисления — восстановления и, следовательно, может служить мерой энергии окислительного процесса.

Предполагается определенная энергия перехода Fe^{++} в Fe^{+++} , в силу чего в растворе соли закиси железа всегда присутствуют ионы трехвалентного железа и остаются даже в том случае, когда имеет место свободный приток или уход электронов.

При этом предельном отношении концентраций ионов окисного и закисного железа, равном:

$$\frac{C_{0Fe^{+++}}}{C_{0Fe^{++}}} = K,$$

потенциал платинового электрода относительного раствора равен:

$$e' = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{0Fe^{+++}}}{C_{0Fe^{++}}}.$$

Если другой платиновый электрод опустить в раствор, в котором:

$$\frac{C_{Fe^{+++}}}{C_{Fe^{++}}} > K,$$

то потенциал его будет равен:

$$e'' = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Fe^{+++}}}{C_{Fe^{++}}}.$$

Предположим, что оба электрода имеют заряд одного знака относительно жидкостей, тогда э. д. с. цепи, составленной из этих двух электродов, равна:

$$e = e'' - e' = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Fe^{+++}}}{C_{Fe^{++}}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{0Fe^{++}}}{C_{0Fe^{+++}}}.$$

Для системы $Fe^{+++} \rightleftharpoons Fe^{++}$ $n = 1$ и

$$e = e_0 + \frac{RT}{F} \lg \frac{C_{Fe^{+++}}}{C_{Fe^{++}}},$$

где:

$$e_0 = -e' = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{0Fe^{++}}}{C_{0Fe^{+++}}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K}.$$

Даже в столь относительно простой системе, как раствор соли железа, окислителями и восстановителями являются не только ионы железа. Возникающая в силу гидролиза соляная кислота может окисляться до воды и свободного хлора растворенным кислородом, самая вода может окислять закисное железо до окисного и т. д. Для каждой из таких комбинаций могут быть написаны уравнения, подобные выведенному для системы $Fe^{+++} \rightleftharpoons Fe^{++}$, и э. д. с. всех типов комбинаций выражена путем сравнения с той или иной стандартной окислительно-восстановительной цепью.

Электродвижущая сила всей сложной системы может быть представлена в форме, аналогичной выведенной для железной цепи, а именно:

$$e = e_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = e_0 + \frac{\xi}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}, \quad (XXI)$$

где $[Ox]$ — концентрация окисленной формы вещества и $[Red]$ — концентрация восстановленной формы.

Если иметь в виду водные растворы, то возникновение разностей потенциала можно, по Фреденвальду, понимать как действие окислителей и восстановителей на воду. Для окислителей такое действие выразится в том, что, действуя на воду, они отнимают водород у кислорода, и последний остается растворенным в воде, но в свободном состоянии в форме O_2 .

Действие восстановителей обратно: они соединяются с кислородом воды и освобождают водород H_2 .

При опускании платиновых электродов в такие растворы платина в одном растворе растворяет в себе кислород, а в другом — водород. Наступает равновесие между концентрациями газов в жидкости и в платине, и получаются электроды: кислородный и водородный.

Такое воззрение имеет под собой известную базу. Многие вещества явно действуют на воду. Как известно, фтор легко, хлор при освещении выделяют кислород из воды; растворы солей закиси хрома (Cr^{++}) так сильно действуют на воду, что водород выделяется пузырями. Ясно, что промежуточные по силе окислители и восстановители действуют менее энергично, но способны создать некоторые концентрации O_2 или H_2 .

В зависимости от окислительной и восстановительной способности растворенного вещества концентрации свободных растворенных водорода и кислорода будут различны, и, следовательно, различна степень насыщения платиновых электродов. Электродвижущая сила водородного электрода зависит от давления, под которым происходило насыщение платины газом. Аналогичное явление имеет место и в случае восстановителей — окислителей. Чем больше водорода или кислорода находится в растворе, чем больше, следовательно, его осмотическое давление, тем больше его растворится в платине и тем больше будет электролитическая упругость растворения газового электрода и тем до меньшего положительного или до большего отрицательного потенциала он зарядится в растворе с определенной концентрацией водородных ионов.

Процесс усвоения углерода растением есть процесс восстановления, процессы, происходящие в мире животных, — по преимуществу окислительные. Поэтому изучение реакций окисления и определение энергии этих процессов имеют огромное значение.

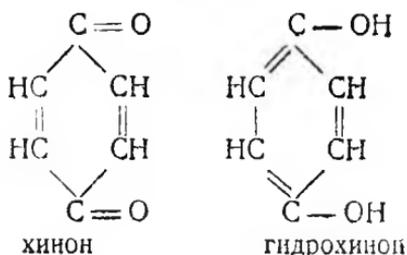
Хингидронный электрод

§ 26. Кроме водородного и каломельного электродов, в последние годы вошел в употребление хингидронный электрод сравнения (Бильманн, 1921).

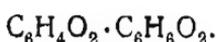
Хингидрон представляет соединение гидрохинона с хиноном. О природе связи между ними нет твердо установленного мнения. Большинство

химиков относит хингидрон к «комплексным», или «молекулярным», соединениям, образующимся за счет слабых дополнительных или остаточных сил валентности.

Хинон, как известно, является diketоном, а гидрохинон — двуатомным фенолом:



В состав хингидрона входит одна молекула хинона и одна молекула гидрохинона:



Хингидрон всегда берут в количестве, гарантирующем насыщенность им раствора (должен оставаться частично нерастворившимся в осадке).

Будучи растворен, хингидрон распадается частично на хинон и гидрохинон, и отношение количества распавшегося к нерастворившемуся при данной температуре является величиной постоянной (при условии насыщенности раствора хингидроном). Если опустить платиновую пластинку или проволоку в такой раствор, то между металлом и раствором возникает разность потенциала, причем когда хингидрон растворяют в кислоте с 1,0*N* содержанием водородного иона, то эта разность потенциала по отношению к нормальному водородному электроду равна $e_0 = +0,7044$ вольта.

Точная и легкая воспроизводимость потенциала позволяет применять хингидронный электрод как электрод сравнения вместо и наравне с водородным и каломельным.

§ 27. Возникновение заряда на платиновой пластинке, опущенной в раствор хингидрона, может быть понято как результат окислительно-восстановительного процесса.

Гидрохинон, который получается в результате распада хингидрона, является слабой двухосновной кислотой и может диссоциировать на ионы по уравнению:



Двухвалентный анион по составу одинаков с хиноном и, теряя заряды, т. е. окисляясь, может переходить в хинон.

Самая потеря зарядов с этой точки зрения состоит в том, что электроны аниона переходят на платину, в силу чего и возникает разность потенциалов между платиной и раствором. Окисление аниона гидрохинона в хинон совершается при переходе на платину двух электронов, поэтому разность потенциалов между платиной и раствором, согласно уравнению (XXI), равна:

$$e = e_0 + \frac{\xi}{2} \lg \frac{[\text{хинон}][\text{H}^+]^2}{[\text{гидрохинон}]}, \quad (\text{XXII})$$

или

$$e = e_0 + \frac{\xi}{2} \lg \frac{[\text{хинон}]}{[\text{гидрохинон}]} + \xi \lg [\text{H}^+] \quad (\text{XXIII})$$

Для хингидронного электрода $\frac{[\text{хинон}]}{[\text{гидрохинон}]} = 1$ и, следовательно, потенциал хингидронного электрода равняется

$$e = e_0 + \xi \lg [\text{H}^+], \quad (\text{XXIV})$$

где e_0 — нормальный потенциал хингидронного электрода. Следовательно, потенциал хингидронного электрода зависит от концентрации водородных ионов в растворе; это позволяет использовать его для определения концентрации водородных ионов. Как было указано выше, нормальный потенциал хингидронного электрода = 0,7044 вольта. Вместо уравнения XXIV мы можем написать:

$$e = 0,7044 - \xi \cdot \text{pH}. \quad (\text{XXV})$$

Возникновение заряда может быть понято еще следующим образом.

При растворении хингидрон распадается на хинон и гидрохинон, последний же в ничтожной мере превращается в хинон и водород:



Из вышеприведенной реакции по закону действующих масс можем видеть зависимость C_{H_2} от концентраций гидрохинона и хинона:

$$\text{C}_{\text{H}_2} = K \frac{[\text{гидрохинон}]}{[\text{хинон}]}.$$

Количество хинона, образовавшегося благодаря распаду гидрохинона, ничтожно по сравнению с имеющимся в растворе благодаря распаду самого хингидрона и поэтому может не приниматься во внимание. А так как хингидрон распадается на одинаковое число молекул гидрохинона и хинона, то их концентрации всегда равны. Благодаря этому и концентрация растворенного водорода представляет величину постоянную.

Если в раствор хингидрона опустить платиновый электрод, то образовавшийся водород распределяется между раствором и платиной, и получается полное подобие обычного водородного электрода с той лишь разницей, что насыщенность платины водородом будет очень мала, но строго постоянна, так как постоянна концентрация водорода.

По Бильману, концентрация образующегося водорода такая же, как и обусловленная насыщением газообразным водородом под давлением в $10^{-24,4}$ атм. (при 18°).

Электроды второго рода

§ 28. Электродами второго рода называют электроды, построенные из металла, погруженного в насыщенный раствор малорастворимой его соли плюс посторонняя соль с тем же анионом.

Как и в электродах, рассмотренных выше, скачок потенциала зависит от равновесия между упругостью растворения металла и концентра-

цией его катиона в растворе. Эта концентрация, в свою очередь, регулируется концентрацией посторонней соли, так что скачок потенциала в конечном счете зависит от концентрации этой посторонней соли, или точнее, от концентрации анионов, которую обуславливает добавленная соль.

К числу электродов второго рода относится каломельный электрод Оствальда.

Каломель — очень малорастворимая соль, имеющая произведение растворимости порядка 10^{-18} , так что ее диссоциацию в растворе нужно считать полной:

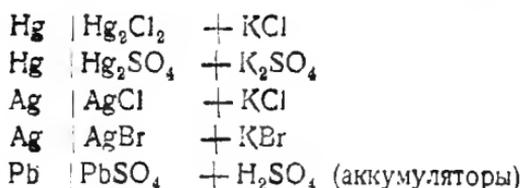
$$c_{\text{Hg}_2^{++}} \cdot c_{\text{Cl}^-}^2 = 3,5 \cdot 10^{-18}.$$

Присутствие в растворе хлористого калия, повышая c_{Cl^-} , уменьшает концентрацию ионов ртути:

$$\text{Если: } c_{\text{Cl}^-}' > c_{\text{Cl}^-}, \text{ то } c_{\text{Hg}_2^{++}}' < c_{\text{Hg}_2^{++}}.$$

Это влечет понижение положительного заряда металлической ртути по отношению к раствору. Чем большую концентрацию Cl^- -иона дает хлористый калий, тем меньше должен делаться потенциал каломельного электрода. Приведенные выше найденные экспериментально значения потенциалов каломельных электродов с 0,1N, с 1,0N и насыщенным хлористым калием подтверждают это.

Электроды второго рода, иначе называемые вторичными электродами, строят различные. Наиболее часто находят применение комбинации:



и некоторые другие.

Определение концентрации иона хлора

§ 29. Знание растворимости хлористого серебра в воде позволяет косвенным путем вычислить концентрацию ионов хлора в водном растворе.

Хлористое серебро в растворе диссоциировано полностью. Отсюда по закону действующих масс получаем:

$$c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = L,$$

где L — произведение растворимости, для данной температуры является величиной постоянной и известной.

$$\text{Так как } c_{\text{Ag}^+} = c_{\text{Cl}^-} = 1,3 \cdot 10^{-5}, \text{ то } L = 1,69 \cdot 10^{-10}.$$

Если путем взбалтывания насытить хлористым серебром какой-либо водный раствор, содержащий ионы хлора (раствор поваренной соли, хлористого калия и т. п.), то хлористого серебра в нем растворится

меньше, чем в чистой воде, произведение же растворимости попрежнему будет равно $1,69 \cdot 10^{-10}$.

$$\text{Откуда: } c'_{\text{Ag}^+} = \frac{1,69 \cdot 10^{-10}}{c'_{\text{Cl}^-}}.$$

Составляя цепь:



получим (для $0,1N \text{AgNO}_3 \alpha = 0,82$):

$$E = \frac{\xi}{2} \lg \frac{0,1 \cdot 0,82}{1,69 \cdot 10^{-10} \cdot c_{\text{Cl}^-}},$$

где c_{Cl^-} — концентрация ионов хлора в растворе $\text{AgCl} \mp \text{MCl}$.

Из формулы видно, что величина электродвижущей силы зависит от концентрации ионов хлора. Так как E может быть измерено по методу Поггендорфа, то, подставив найденное значение в формулу, можно вычислить c_{Cl^-} :

$$\lg c_{\text{Cl}^-} = \frac{E}{\xi} - \lg \frac{0,082}{1,69 \cdot 10^{-10}} = \frac{E}{0,0577} - 8,6859.$$

С той же целью, как AgCl , может быть использована каломель.

Употребительна концентрационная относительно аниона цепь из двух вторичных электродов:



Степень диссоциации $1,0N \text{KCl} = 0,76$ (18°).

Для такой цепи имеем (если $x < 0,76$):

$$E = \frac{\xi}{2} \lg \frac{c''_{\text{Hg}_2^{++}}}{c'_{\text{Hg}_2^{++}}}$$

$$c'_{\text{Hg}_2^{++}} = \frac{L}{(0,76)^2} \text{ и } c''_{\text{Hg}_2^{++}} = \frac{L}{x^2}$$

отсюда:

$$E = \frac{\xi}{2} \lg \frac{0,76}{x}$$

или:

$$p\text{Cl} = -\lg x = \frac{E}{\xi} - \lg 0,76.$$

Способы составления цепей из отдельных электродов. Полуэлемент Оствальда

§ 30. Выше была дана схема установки для определения электродвижущей силы методом компенсации. Подробные наставления к работе нужно искать в руководствах к практикуму по физической химии. Здесь же даются лишь краткие указания, касающиеся способа составления цепей из отдельных электродов и об употребляемой аппаратуре.

Для образования цепей служат особые сосуды, прототипом которых является полуэлемент Оствальда. Устройство его понятно из рисунка 72.

Два полуэлемента составляют элемент, — нужно лишь привести раствор в соприкосновение и замкнуть внешнюю цепь. Такой элемент включают в схему, изображенную на рисунке 63, вместо элемента Вестона.

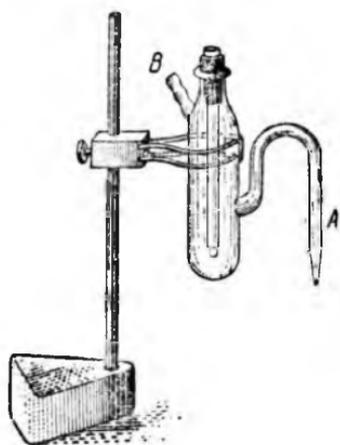


Рис. 72. Полуэлемент Ост-вальда.

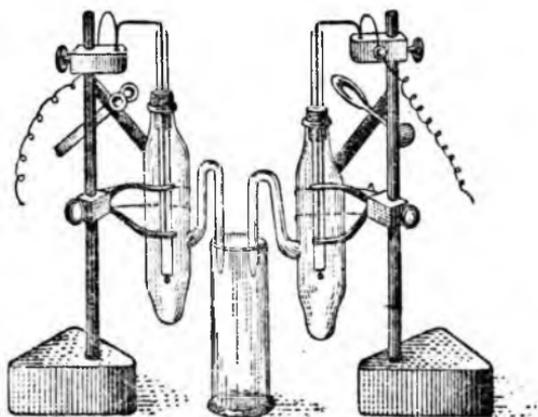


Рис. 73. Цепь из двух полуэлементов.

Жидкости приводятся в соприкосновение тем (рис. 73), что трубочки полуэлементов опускаются в один и тот же сосудик, куда должен быть налит какой-то электролит.

Скажем несколько слов об этом электролите. Электродвижущие силы легко могут быть определены методом компенсации с точностью

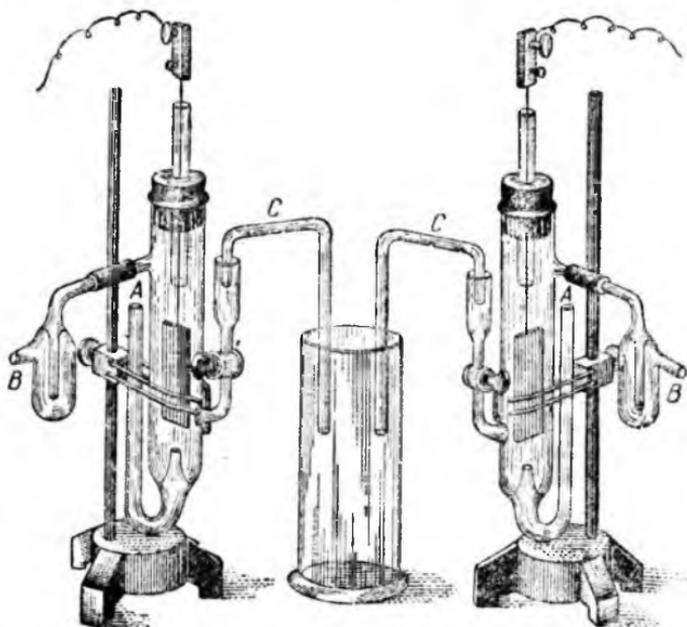


Рис. 74. Газовая цепь.

до $\pm 0,0005$ вольта. Отсюда ясно, что выбор соединительного раствора должен быть сделан с большой осторожностью и с таким расчетом, чтобы он не дал своего диффузионного потенциала. Диффузионный потенциал возникает благодаря различной подвижности катиона и аниона; поэтому для соединительной жидкости нужно брать электролит, для которого l_+ и l_- были бы близки. Таблица подвижности показывает, что такими электролитами являются KCl , NH_4NO_3 или KNO_3 . Именно ими и пользуются.

Полуэлемент Оствальда наполняется путем всасывания раствора через резиновую трубку, надетую на трубочку *B* (рис. 72), в то время, как длинный кончик *A* опущен в стакан с нужным раствором. Насосав раствор, закрывают зажим, и после этого раствор и электрод делаются недоступными без разрушения всей системы. Когда требуется иметь доступ внутрь сосуда с электролитом (например пустить в него газ для получения водородного электрода), то приходится усложнять конструкцию.

На рисунке 74 даны усложненные полуэлементы, приспособленные для водородных электродов, через которые во время измерения можно пропускать газообразный водород. Впускают его через трубку *A*, и он выходит через трубки, имеющие жидкий раствор, который препятствует кислороду воздуха проникать внутрь сосуда. Способ соединения полуэлементов здесь также иной. Изогнутые трубки *C* содержат 10% желатину, сваренную на растворе хлористого калия. Горячую еще массу насыщают в трубки, и когда она остынет и затвердеет, то употребляют ее для соединений. Электропроводность ее достаточно большая. Вместо желатиновых часто делают подобные сифоны на 2% агар-агаре с KCl .

На рисунке 75 изображен сосуд, применяемый для каломельного электрода.

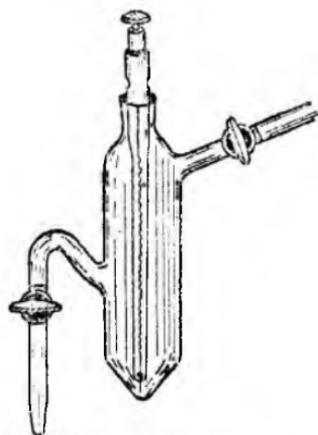


Рис. 75. Сосуд для каломельного электрода.

Капиллярный электрометр Оствальда

§ 31. В качестве нулевого инструмента, не измеряющего, а только регистрирующего наличие тока в контуре $AWTC$ (рис. 63), можно употреблять гальванометр. Очень распространенным инструментом, служащим для выполнения этой же роли, является капиллярный электрометр.

Когда выше излагались попытки Липпмана найти абсолютную меру слагаемых электродвижущих сил цепей, отмечалось, что ртуть, помещенная в капилляр, резко изменяет свой уровень под влиянием протекающего через нее тока. Поскольку в методе Поггендорфа не требуется знать силы тока, а лишь наличие его или отсутствие, то электрометром можно пользоваться, как чувствительным нулевым инструментом, вместо

гальванометра. Еще бoльшую точность измерений получают, применяя микроскоп для наблюдения движения ртути в капилляре.

На рисунке 76 изображен штатив с микроскопом, направленным на капиллярный электрометр.

Электрометр (рис. 77) представляет капиллярную трубку, которая служит соединительной между двумя широкими: в одной из них ртуть, а в другой серная кислота, встречающиеся в капилляре. Особенностью капиллярного электрометра является то, что он не выносит протекания сильных токов.

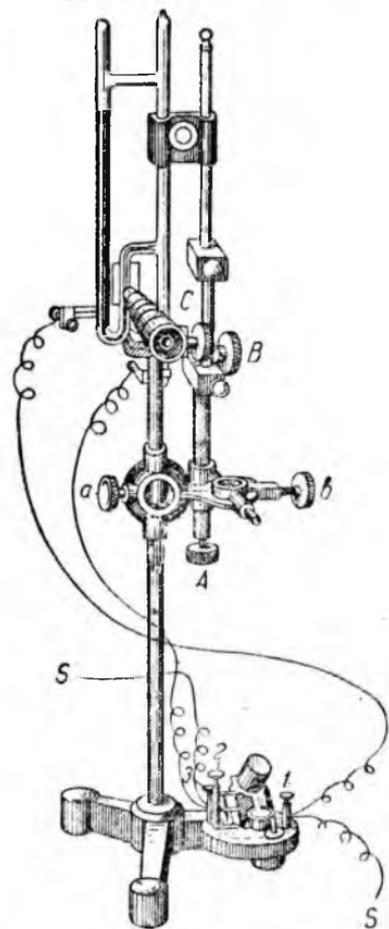


Рис. 76. Штатив с микроскопом.

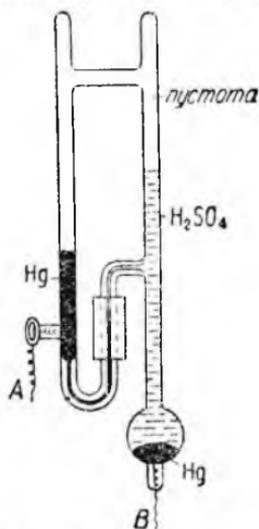


Рис. 77. Капиллярный электрометр.

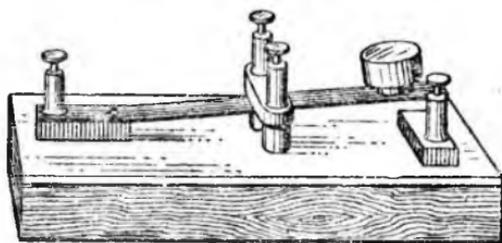


Рис. 78. Ключ для замыкания электрометра.

Причина в том, что электрометр действует, пока в растворе, соприкасающемся со ртутью, имеются ионы ртути, способные дать двойной электрический слой. Сильным током (а также и слабым, но продолжительным) ионы выделяются в виде металла на ртути; двойной слой разрушается, и вследствие этого чувствительность прибора исчезает до того времени, пока в капилляр не продиффундируют ионы из широкой трубки, что происходит медленнее.

Для поддержания состояния двойного слоя служит ключ (рис. 78), при помощи которого электрометр (пока не производится наблюдения) зам-

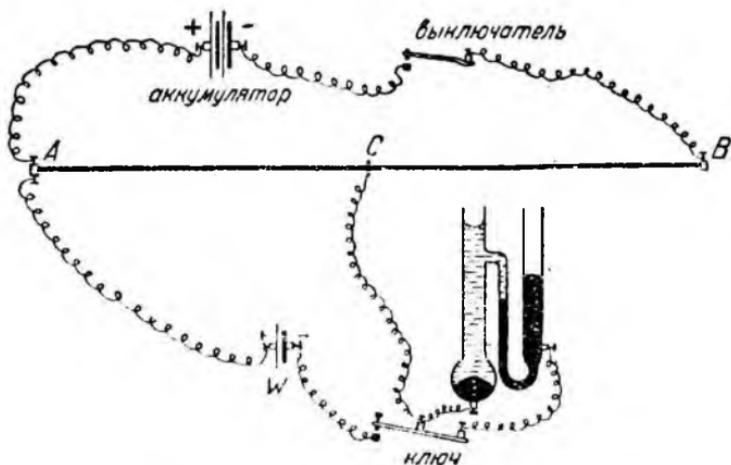


Рис. 79. Схема включения капиллярного электрометра.

кнут сам на себя. При нажатии на ключ это замыкание нарушается, и одновременно с этим электрометр включается в малый контур. Схема соединений всей установки сложнее, чем с гальванометром. Она дана на рисунке 79.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Основание метода потенциометрического титрования

§ 32. Потенциометрическое титрование наряду с измерением активных концентраций ионов является важнейшим применением измерений электродвижущих сил.

В главе об электропроводности был описан способ кондуктометрического титрования без индикаторов, основанный на различии электропроводности кислот и их солей.

Минимум электропроводности соответствовал точке нейтрализации (для сильных кислот). Заметим, что чем меньше электропроводность и, следовательно, чем больше сопротивление, тем технически труднее находить для подвижного контакта точку, где замолкает телефон. В случае применения капиллярного электрометра в качестве индикатора получается обратное явление: именно конец титрования замечается особенно резко.

Приведем, по Леблану, пример из практики. По оси абсцисс диаграммы кривой титрования отложено число кубических сантиметров KCl. Та же кривая показывает рост E во времени, если прибавление KCl производилось равномерно (рис. 80). Производится измерение E цепи



Взято 8,07 см³ 0,1N AgNO₃. Прибавляется строго 0,1N KCl. В момент, когда влито уже 7,87 см³, $E = 0,085$ вольта. Дальнейшее приливание в два приема 0,1 см³ вызывает подъем E до 0,095, т. е. на 0,01 вольта. Следующее приливание только 0,05 см³ повышает E на 0,011 вольта до 1,06 вольта. Дальнейшее приливание такого же количества 0,05 см³ дает подъем до 0,200 вольта, т. е. на 0,094 воль-
19*

та. Этот участок изображен на диаграмме (рис. 80). Следующее приливание $0,05 \text{ см}^3$ вызовет повышение E лишь на $0,015$ вольта и объясняется уменьшением растворимости AgCl под влиянием избыточных ионов хлора. Наступает перегиб кривой, указывающий на избыток KCl .

Благодаря своей чувствительности и удобству метод завоевывает все новые и новые области применения, и журналы аналитической химии отводят ему большое место.

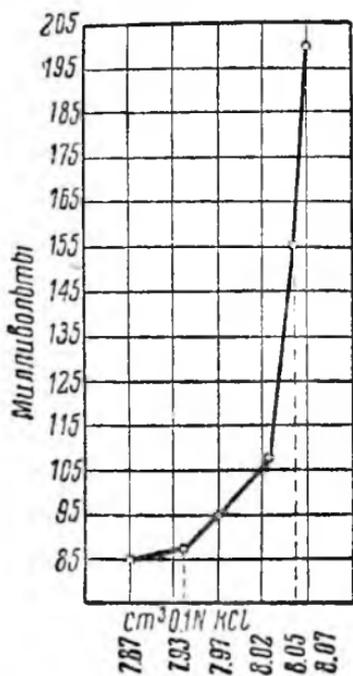


Рис. 80. Кривая титрования азотнокислого серебра.

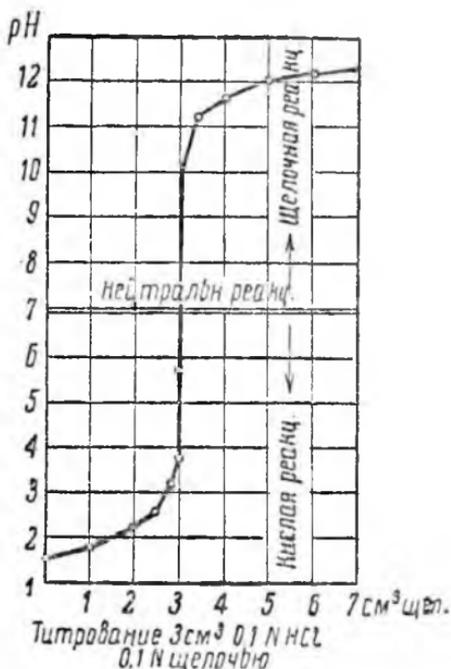


Рис. 81. Кривая титрования сильной кислоты.

Потенциометрическое титрование кислот и щелочей

§ 33. При электрометрическом титровании кислот (или щелочей) о конце процесса также судят по внезапному изменению электродвижущей силы (см. кривую титрования сильной кислоты сильной щелочью на рисунке 81). Для получения кривой, однако, нужно преодолеть некоторое осложнение технического порядка.

При титровании кислот с водородным электродом необходимо осуществить два условия:

- 1) сделать раствор кислоты, в которую опущен электрод, легко доступным для приливания щелочи и
- 2) сделать так, чтобы платиновый электрод был непрерывно окружен водородной атмосферой.

Эти два на первый взгляд взаимно исключаящихся условия удачно разрешены остроумной формы колоколообразными электродами Михаэлиса (рис. 82).

Тигруемый раствор наливается в фарфоровую чашку и в него на 2—3 мм погружается колокол электрода с имеющейся внутри него платиновой проволочкой, а самый раствор агаровым сифоном соединяют с каломельным электродом. Если через трубку А пропускать водород, то платиновая проволочка превращается в водородный электрод, и получается цепь:

Каломельный электрод $|x\text{NH}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$.

Приливание щелочи производится из бюретки прямо в чашку, где находится кислота, а выходящий из-под колокола водородный газ способствует перемешиванию.

Потенциометрическое титрование является незаменимым методом при необходимости титрования окрашенных жидкостей, не позволяющих наблюдать изменения окраски индикаторов.

Кроме электродов Михаэлиса, применяют электроды Гильдебранда и других систем.

Не следует думать, что титрование всякой кислоты следует доводить до $\text{pH} = 7$ ($C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$), так как $\text{pH} = 7$ указывает на нейтральную реакцию, т. е. равенство концентрации ионов водорода и гидроксидов, но отнюдь не на точку эквивалентности. Следовательно, для количественного определения какой-либо кислоты в растворе надо знать значение pH , какое дает средняя соль этой кислоты в растворе, и титровать именно до этого значения pH .

Чтобы избежать перетитрования, следует вычислить, на каком делении измерительной линейки должен стоять подвижной контакт, чтобы при заданной концентрации ионов водорода стрелка гальванометра или ртуть электрометра оставались в покое, поставить в контакт на это деление, и тогда приливать реактив до тех пор, пока стрелка (или ртуть) при нажмении ключа не будет оставаться в покое.

Подробности следует искать в руководствах к лабораторной практике.

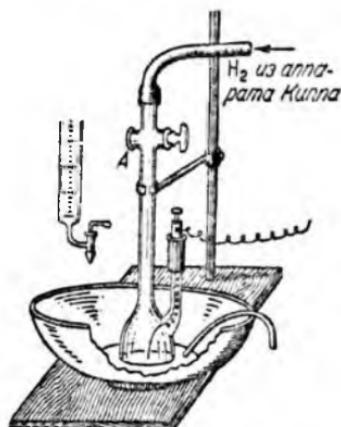


Рис. 82. Колоколообразный электрод Михаэлиса

ЗНАЧЕНИЕ pH И МЕТОДЫ ЕГО ИЗМЕРЕНИЯ

Роль ионов в биологических процессах. Значение pH в земледелии, технике и медицине

§ 34. Каждый ион играет особую роль в биологических процессах и производит специфическое действие на живой организм. Опытами Рингера было, например, доказано, что при отсутствии ионов кальция не пульсирует сердце; ионы магния вызывают анестезию (1,7 г MgSO_4 на 1 кг живого веса кролика) и т. д. Но ионы водорода обладают особо разнообразным действием, которое находится в зависимости от их концентрации, и часто незначительное отклонение ее в ту или другую сторону от определенной нормы влечет глубокие изменения в функционировании клетки. В этом отношении поучительны наблюдения Леба, который

путем увеличения осмотического давления добился развития неоплодотворенных яиц морского ежа, когда пользовался водой Атлантического океана, но не мог достигнуть этого, пользуясь водой Тихого океана, пока искусственно не изменил ее кислотность, уравнив с кислотностью воды Атлантического океана. Между тем водородные числа вод обоих океанов были ничтожно малы и равнялись 10^{-9} и 10^{-8} .

Многосторонние исследования показали, что деятельность ферментов, при помощи которых осуществляются синтез и разложение химических веществ в живой клетке, стоит в непосредственной зависимости от активной кислотности среды. Отсюда ясно, что если при одном значении pH среды она поддерживает на нормальном уровне жизнедеятельность одних бактерий и убивает другие, то при изменении pH погибают первые и могут развиваться вторые.

Искусственно изменяя pH среды, например внесением в почву извести или, наоборот, суперфосфата, мы можем регулировать и изменить по своему желанию бактериальное население почвы, способствовать нитрификации и т. д.

Не меньшее значение имеет определение величины pH и ее искусственное регулирование в технике и медицине (пивоварение, производство молочных продуктов, исследование физиологических жидкостей и т. п.).

Данные о наличной концентрации водородных ионов вполне точно и относительно быстро можно получить только электрометрическим методом. Так как исследователи самых различных специальностей оказались заинтересованными в этом, то за последние годы появилась огромная литература, касающаяся pH, и созданы аппаратура и методы, упрощающие технику определения.

Упрощение техники определения и усовершенствование соездов для электрических измерений

§ 35. Одно из таких упрощений сводится к замене измерительной линейки двумя совершенно одинаковыми магазинами сопротивлений на

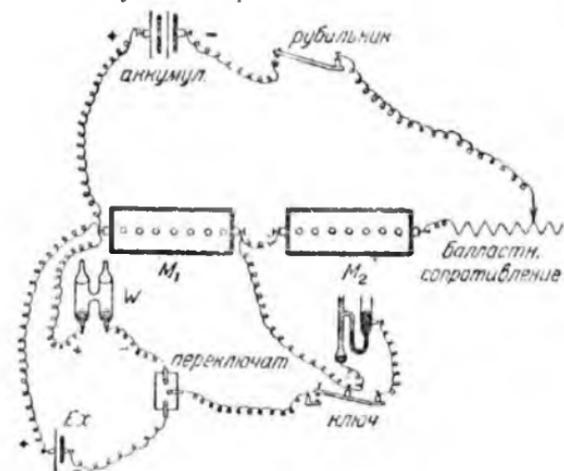


Рис. 83. Установка для измерения э. д. с. с магазином сопротивлений вместо измерительной линейки.

1110 омов с половинным числом штепселей, ввиду чего общее их сопротивление всегда остается равным 1110, как остается неизменным общее сопротивление всей проволоки линейки, несмотря на изменение положения подвижного контакта (рис. 83). Малый контур, аналогичный АУГС (рис. 63), включает один из магазинов; переключая штепсель из одного магазина в другой, можем менять сопротивление малого контура. Добавочный реостат позволяет так от-

регулировать сопротивление, что число омов магазина, включенного в малый контур, будет равно искомой электродвижущей силе в милли-вольтах, что делает излишним пересчет показаний. Известный потенциометр Мисловицера дает дальнейшие упрощения технических манипуляций. При работе с ним употребляют точный гальванометр.

Вторым направлением, по которому идет улучшение технических приемов, является усовершенствование сосудов для электрометрических измерений, преследующее цели удешевить работу, что очень важно при массовых измерениях, ускорить ее и получить возможность оперировать с минимальными количествами материала. Последнее имеет большое значение при физиологических исследованиях, когда количество материала часто измеряется каплями.

На рисунке 84 изображен простой конструкции грушевидный электрод Михаэлиса, позволяющий, после насыщения раствора водородом, закрыть его и таким способом изолировать от кислорода воздуха и предохранить от потери водорода.

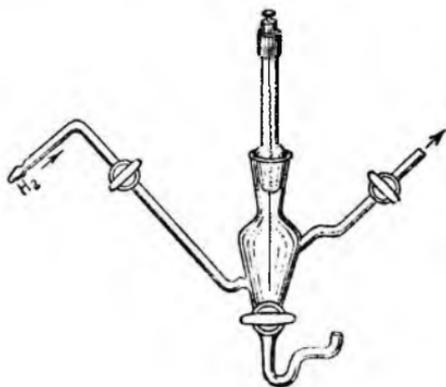


Рис. 84. Грушевидный электрод.

Это представляется очень важным также при исследовании физиологических жидкостей, почвенных растворов и т. п., так как их кислотность в высокой мере зависит от растворенного углекислого ангидрида. При продолжительном пропускании водорода CO_2 вытесняется из жидкости и ее рН вследствие этого изменяется.

Цепи для определения рН

§ 36. Для экспериментального определения рН можно воспользоваться цепями разных типов, из которых некоторые были рассмотрены выше.

1. Водородная цепь или газовая цепь:



является типичной цепью для измерения рН.

Электродвижущая сила этой цепи равна ($y > x$):

$$E = \xi \lg \frac{y}{x} = \xi (\text{pH}_s - \text{pH}),$$

где $\text{pH}_s = -\lg y$, $\text{pH} = -\lg x$, причем y известно. Отсюда требуемое рН определяется по формуле:

$$\text{pH} = \text{pH}_s + \frac{E}{\xi}. \quad (\text{XXVI})$$

В частном случае, когда $y = 1$ ($\text{pH}_s = 0$) получим:

$$\text{pH} = \frac{E}{\xi}. \quad (\text{XXVII})$$

2. Вторую цепью, служащей для определения рН, является водородно-каломельная: каломельный электрод $|\text{KCl} | x\text{NH}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$.

Анодом является каломельный электрод. Если обозначим через e_k потенциал каломельного электрода, то электродвижущая сила цепи равняется:

$$E = e_1 - e_2 = e_k - (\xi \lg x) = e_k + \xi \text{pH},$$

где $\text{pH} = -\lg x$. Следовательно:

$$\text{pH} = \frac{E - e_k}{\xi}. \quad (\text{XXVIII})$$

При применении насыщенного каломельного электрода ($e_k = +0,2503$) получим:

$$\text{pH} = \frac{E - 0,2503}{\xi}. \quad (\text{XXIX})$$

С хингидроном можно составить три ряда цепей, а именно: водородно-хингидронную, каломельно-хингидронную и двойную хингидронную.

3. Для составления хингидронно-водородной цепи к исследуемому раствору прибавляют хингидрон и опускают в него платиновый электрод, построенный из проволоки, впаянной в стеклянную трубочку. Раствор через стаканчик с хлористым калием при помощи агарового сифона дугообразной формы соединяют с нормальным водородным электродом.

Получается цепь:



Анодом является платина, опущенная в раствор с хингидроном.

Электродвижущая сила цепи может быть выражена, как обычно, уравнением:

$$E = e_1 - e_2 = (0,7044 + \xi \lg x) - (\xi \lg y).$$

Отсюда:

$$\text{pH} = \text{pH}_y + \frac{0,7044 - E}{\xi}, \quad (\text{XXX})$$

где $\text{pH}_y = -\lg y$, $\text{pH} = -\lg x$. Если $\text{pH}_y = 0$, то:

$$\text{pH} = \frac{0,7044 - E}{\xi}. \quad (\text{XXXI})$$

4. При составлении хингидронно-каломельной цепи: каломельный электрод $| x\text{NH}^+ \text{--- хингидрон} | \text{H}_2, \text{Pt}$ в зависимости от величины x анодом может быть как хингидронный электрод, так и каломельный электрод. Электродвижущая сила цепи равняется:

$$E = (0,7044 + \xi \lg x) - e_k = 0,7044 - e_k - \xi \text{pH}$$

$$E = e_k - (0,7044 + \xi \lg x) = e_k - 0,7044 + \xi \cdot \text{pH},$$

где $\text{pH} = -\lg x$; откуда:

$$\text{pH} = \frac{0,7044 - e_k \pm E}{\xi}. \quad (\text{XXXII})$$

При применении насыщенного каломельного электрода ($e_k = 0,2503$) получим:

$$\text{pH} = \frac{0,4541 \pm E}{\xi}. \quad (\text{XXXIII})$$

Э. д. с. этой цепи равняется нулю при значении рН, равном:

$$pH = \frac{0,4541}{\xi}.$$

Для 18°C это значение равняется 7,87. Если $pH < 7,87$, то хингидронный электрод заряжен положительно; если же $pH > 7,87$, то положительно заряжен каломельный электрод.

5. Двойная хингидронная цепь:



часто применяется при определениях рН. Для вычисления рН служат формулы (XXVI) и (XXVII). Для приготовления стандартного хингидрон-

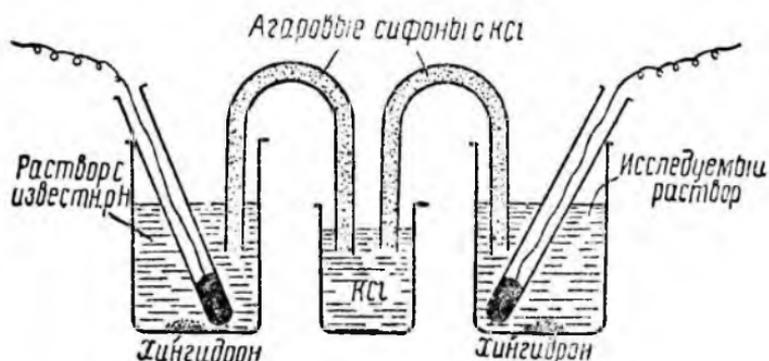


Рис. 85. Схема двойной хингидронной цепи.

ного электрода часто применяют реактив Вейбеля (10 см³ 0,1 N HCl с 90 см³ 0,1 N KCl, для которого $pH = 2,04$). В этом случае вычисление рН производится по формуле (XXVI):

$$pH = 2,04 + \frac{E}{\xi}.$$

Способ монтажа цепи указан на рисунке 85.

Следует сделать еще одно замечание в связи с применением хингидронного электрода к определению рН. Хингидрон может применяться для растворов с рН не выше 8,5. Если $pH > 8,5$, то хингидронный электрод дает неправильные показания.

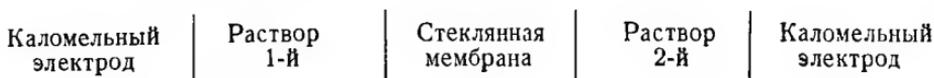
В заключение отметим, что значение ξ обыкновенно вычисляется заранее и отыскивается по таблице 59.

Таблица 59

t°C	ξ	t°C	ξ
15°	0,0571	19°	0,0579
16°	0,0573	20°	0,0581
17°	0,0575	21°	0,0583
18°	0,0577	22°	0,0585

Стекланный электрод

§ 37. В 1906 г. Кремер сделал наблюдение, что между двумя растворами с различной концентрацией водородных ионов, разделенными очень тонкой стеклянной перегородкой (в среднем около 0,025 мм толщиной), возникает разность потенциала. Эту разность потенциала удается обнаружить, если оба разделенных раствора соединить с каломельными электродами в одну цепь по схеме:



Для объяснения механизма возникновения потенциала при таком разделении раствора Габер и Клеменсевич высказали предположение, что в стекле имеется определенная и постоянная концентрация водородных ионов, в силу чего на границе раствор 1-й | стекло возникает потенциал, равный:

$$e_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c'}{c_1}$$

и на границе стекло | раствор 2-й, равный:

$$e_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c'}{c_2}$$

Здесь c' означает концентрацию водородных ионов в стекле. Э. д. с. цепи равна:

$$E = e_1 - e_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1} = \xi \lg \frac{c_2}{c_1}$$

Ясно, что если известна одна из концентраций, легко вычислить другую.

Некоторые исследователи считают, что стеклянный электрод дает наиболее надежные величины для E , а следовательно, и для рН исследуемого раствора.

Построение стеклянного электрода и работа с ним представляют ряд технических трудностей. При многочисленных испытаниях оказалось, что стекло не всякого состава пригодно для изготовления мембраны, ввиду чего возникла необходимость изготовления специальных стекольных сплавов. Дальше оказалось, что обе стороны стеклянной мембраны по большей части не идентичны, вследствие чего э. д. с. цепи не равна нулю, даже в том случае, когда по обе стороны мембраны помещен один и тот же раствор; также и стойкость потенциала оказалась зависящей от способа обработки приготовленной мембраны.

Неудобство создает и то, что мембрана механически не прочна.

Ввиду очень большого сопротивления мембраны (порядка десятков

миллионов омов) измерение э. д. с. цепи со стеклянным электродом требует применения квадрантного электрометра, так как гальванометр и капиллярный электрометр оказываются недостаточно чувствительными. Установку со стеклянным электродом необходимо защищать от атмосферно-электрических влияний заземленными металлическими сетками или щитами. Изоляция проводов должна быть безукоризненной, так как иначе ток может идти в обход стеклянного электрода, ввиду его огромного сопротивления.

При наличии хорошо смонтированной установки и исправно действующего электрода работа с ним представляет ряд удобств: он не может быть «отравлен» какими-либо веществами, что наблюдается при употреблении платины (в водородном и хингидронном), его показания не подвержены колебаниям от случайных примесей, как это иногда имеет место в случаях применения хингидрона. Наконец, с ним легко достижима точность в мерах рН, равная 0,001.

На рисунке 86 представлена одна из форм стеклянного электрода.

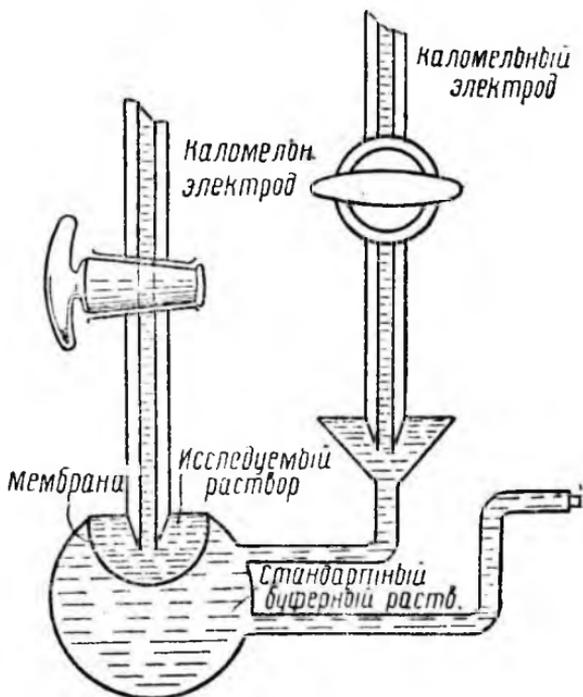


Рис. 86. Стеклянный электрод.

Буферные смеси

§ 38. Чтобы определить рН исследуемого раствора помощью двойной хингидронной цепи, необходимо располагать другим раствором со строго определенным рН.

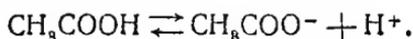
Приготовление таких точных растворов является сложным делом. Поэтому их готовят в больших количествах на долгое время. Если, однако, приготовить вполне точно раствор кислоты или щелочи, то его рН вскоре изменяется благодаря воздействию углекислоты воздуха, стекла сосуда для хранения и т. п. При наливании в электродные сосуды такой раствор особенно сильно подвергается действию углекислоты, попадающей в него минеральной и органической пыли, и другим факторам, изменяющим его активную кислотность. Чем меньше концентрация раствора, тем относительно сильнее оказываются эти воздействия.

Ввиду этого в качестве растворов с определенным рН употребляют буферные смеси.

Буферными смесями называют растворы смеси солей слабой кислоты или слабого основания с ее кислотой или основанием. При прибавлении к буферным смесям щелочи и кислоты происходят лишь незначительные изменения рН раствора. Точно так же разбавление буферной смеси слабо отражается на рН системы.

На примере смеси из уксусной кислоты и ацетата натрия покажем механизм действия буферных смесей.

В растворе уксусной кислоты имеет место равновесие:



По закону действующих масс получаем

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

Концентрация ионов водорода в 0,1 *N* растворе уксусной кислоты вычисляется, зная константу диссоциации, которая равна $K=1,8 \cdot 10^{-5}$ (18°) и оказывается $c_{\text{H}^+} = 4,2 \cdot 10^{-8}$ грамм-ионов в литре.

После прибавления к раствору уксусной кислоты твердого уксуснокислого натрия в таком количестве, чтобы раствор по отношению к соли оказался тоже децинормальным, концентрация ионов водорода уменьшится вследствие концентрации ионов ацетата за счет возникновения их из хорошо диссоциирующего ацетата натрия.

Практически концентрация анионов равна концентрации соли, а концентрация недиссоциированных молекул CH_3COOH равняется аналитической концентрации кислоты, откуда:

$$c_{\text{H}^+} = K \frac{c_{\text{кислота}}}{c_{\text{соль}}}. \quad (\text{XXXIV})$$

Это уравнение носит название формулы буферной смеси. Пользуясь приведенным уравнением, можно написать:

$$c_{\text{H}^+} = K \frac{0,1}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,74}.$$

Предположим, что имеется 1 л этой буферной смеси. Пропустим в нее газообразный хлористый водород в таком количестве, что в 1 л воды он мог бы дать 0,01 *N* раствор, т. е. дать $c_{\text{H}^+} = 0,01 = 10^{-2}$, вместо $c_{\text{H}^+} = 10^{-7}$, характерной для чистой воды.

В результате взаимодействия соляной кислоты с уксуснокислым натром получится 0,01 моля хлористого натрия; возникнут новые 0,01 моля уксусной кислоты, количество же уксуснокислого натрия делается равным 0,09 моля.

Тогда:

$$c_{\text{H}^+} = K \frac{0,11}{0,09} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 1,22 = 10^{-4,65}.$$

вместо прежних $10^{-4,74}$, т. е. в сотни раз меньше, чем это произошло бы в чистой воде без буфера. Соответственно мало изменится и рН: с 4,74 до 4,65, между тем в случае воды рН от пропускания хлористоводородного газа изменялась бы с 7 до 2.

Совершенно очевидно, что более слабое воздействие, которое может оказать углекислый газ или стекло сосуда, практически не влияет на рН буферных смесей.

В зависимости от концентрации составных частей буфера смесь имеет большую или меньшую «емкость».

Емкость, т. е. способность противостоять воздействиям, сохраняя рН, очевидно растет с повышением концентрации составных частей буфера.

Однако интересное свойство буферных смесей можно предвидеть из рассмотрения их формулы, а именно, что при разбавлении буфера c_{H^+} не должно изменяться, так как $c_{\text{кислота}}$ и $c_{\text{соль}}$ уменьшаются в одинаковое число раз. Опыт показывает, что разбавление в сто раз действительно мало влияет на рН буфера, однако более сильное разбавление заметно изменяет его. Это объясняется тем, что формула буферных смесей лишь приближенная, справедлива для «идеальных» буферов, в которых для соли имеем степень диссоциации $\alpha = 1$.

При построении двойной кингидронной цепи употребляют ацетатный буфер, приготовляемый смешиванием 0,1 N уксусной кислоты и 0,1 N CH_3COONa . Его рН=4,62.

§ 39. О свойствах буферных смесей можно составить ясное представление из сопоставления кривых титрования сильной и слабой кислот, а также оснований.

Если при электрометрическом титровании различных кислот наносить на диаграммы кривые изменения рН, то они для разных кислот не совпадают. На рисунке 87 даны две титрационные кривые: I — для HCl

и II — для CH_3COOH . Они оказываются существенно различными. В то время как прибавление NaOH постепенно и очень понемногу изменяет рН раствора соляной кислоты, пока количество прилитой щелочи не станет почти эквивалентно имевшейся кислоте, уже первые см³ прилитой щелочи резко изменяют рН уксусной кислоты. Причина в том, что уксусная кислота имеет малую константу диссоциации, и образующийся уксуснокислый натрий, практически диссоциированный нацело, подавляет диссоциацию кислоты. Кривая титрования уксусной кислоты интересна в том отношении, что ее участок, следующий за быстрым подъемом, оказывается почти горизонтальным. Это его направление показывает, что, несмотря на продолжающееся значительное прибавление щелочи, рН раствора изменяется крайне слабо. Кривая III на рисунке дает изменение рН при титровании аммиака соляной кислотой, и на ней также имеется почти горизонтальный участок.

Следующая таблица (Леман) дает в деталях картину титрования 10 см³ 1,0 N уксусной кислоты.

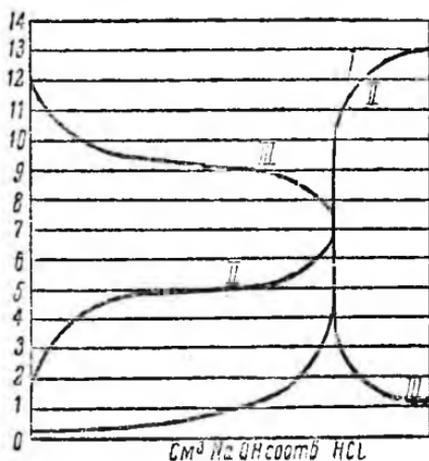


Рис. 87. Кривые титрования кислот

Прибавлено 1,0 N NaOH (в см ³)	Осталось 1,0 N уксус- ной кислоты (в см ³)	Отношение количеств смешанных веществ	c_{H^+}	pH	Разница в величинах pH
0	10	—	$4,3 \cdot 10^{-3}$	1,37	1,41
1	9	9:1—4	$1,64 \cdot 10^{-4}$	3,78	0,36
2	8	8:2—4	$7,28 \cdot 10^{-5}$	4,14	0,23
3	7	7:3—2,33	$4,24 \cdot 10^{-5}$	4,37	0,19
4	6	6:4—1,5	$2,73 \cdot 10^{-5}$	4,56	0,18
5	5	5:5—1	$1,22 \cdot 10^{-5}$	4,74	0,17
6	4	4:6—0,67	$1,22 \cdot 10^{-5}$	4,91	0,20
7	3	3:7—0,43	$7,88 \cdot 10^{-6}$	5,11	0,23
8	2	2:8—0,25	$4,56 \cdot 10^{-6}$	5,34	0,36
9	1	1:9—0,11	$1,00 \cdot 10^{-6}$	5,70	3,80
10	0	—	$3,10 \cdot 10^{-10}$	9,50	

Из диаграммы и таблицы видно, что каждая буферная смесь имеет характерную, определенную для нее зону буферного действия. В середине этой зоны c_{H^+} численно равно константе диссоциации кислоты. Вне этой зоны, охватывающей изменение pH приблизительно на 1,2, буферное действие смеси быстро уменьшается.

Свойствами буферов объясняются многие явления из области физиологии. Исключительное постоянство pH крови, клеточного сока, кровяных телц обуславливается буферностью жидкостей. Буферной смесью крови оказываются $NaHCO_3$ и углекислый газ, а также отчасти фосфаты, в клеточных тканях — протенны, в кровяных тельцах — по преимуществу гемоглобин.

Почва также обладает буферностью, обусловленной бикарбонатами и солями коллоидного комплекса.

Колориметрический метод определения pH при помощи индикаторов

§ 40. Большое применение буферные смеси нашли при колориметрическом методе определения концентрации водородных ионов. В настоящее время этот метод в большом употреблении среди биологов и почвоведов, но он имеет лишь косвенное отношение к электрохимии, и потому здесь можно коснуться его лишь вкратце.

Наиболее употребительными индикаторами в объемном анализе кислот и щелочей являются фенолфталеин и метилоранж. Первый бесцветен в кислой среде и дает красное окрашивание в щелочной, а второй соответственно дает красное и желтое окрашивание раствора. Известно, что для кислой среды $pH < 7$, а для щелочной $pH > 7$.

Аналитикам хорошо знаком факт, что фенолфталеин обесцвечивается в растворе такой степени кислотности, при которой метилоранж остается желтым, и на различии свойств этих двух индикаторов основан изящный способ количественного определения соды в едком натре и другие подобные определения. При титровании щелочи кислотой с фенолфталеином аналитик всякий раз замечает, что окраска индикатора исчезает

не мгновенно, а сначала бледнеет; также и метилоранж не сразу приобретает красный цвет, а сначала окрашивает раствор в переходный оранжевый цвет и лишь при дальнейшем прибавлении кислоты дает краснорозовое окрашивание. При обратном титровании кислоты щелочью фенолфталеин сначала окрашивает раствор в едва заметный красный цвет, который усиливается по мере прибавления щелочи, доходит до максимальной интенсивности и при дальнейшем прибавлении щелочи уже не меняется.

Ясно, что оттенок и та или иная степень интенсивности окраски зависят от величины рН, и из наблюдений над постепенным усилением окраски получают представление об интервале рН, в котором применим индикатор.

Так как интенсивность окраски зависит и от концентрации красящего вещества, то, чтобы получить сравнимые результаты, необходимо применять строго одинаковое количество индикатора и определенный объем раствора. Измерив электрометрически рН, при котором окраска раствора достигает максимальной интенсивности, и при которой она делается незаметной (или меняет тон), можно интервал действия индикатора выразить в мерах рН. Тогда, получив переходную окраску индикатора, прибавленного к исследуемому раствору, узнают, в каких пределах лежит его рН. Метод можно уточнить, приготовив растворы с известным рН, в которых индикатор дает окраски различной интенсивности. Прибавив индикатор к испытываемому раствору, сравнивают полученную окраску с приготовленной шкалой и делают заключение о рН раствора.

Веществ бесцветных и приобретающих окраску при изменении рН и окрашенных в разные цвета в растворах с различным рН очень много, и в настоящее время многими исследователями подобраны серии индикаторов, действие которых охватывает интервал от $\text{pH} = 0,4$ до $\text{pH} = 13$.

Метод Михаэлиса

§ 41. Михаэлис разработал метод определения рН одноцветными индикаторами, т. е. такими, окраска которых в кислом растворе делается незаметной для глаза.

Всякий индикатор по своему химическому составу представляет слабую кислоту (или основание) и в растворе диссоциирует соответственно своей константе. В одноцветных индикаторах окрашены только ионы индикатора; следовательно, окраска наступает, когда имеем ион индикаторной кислоты.

Формула (упрощенная), выражающая концентрацию водородных ионов в смеси слабой кислоты и ее соли, получаемая на основании закона действующих масс, имеет следующий вид (HX — недиссоциированная молекула индикатора, X^- — анион индикатора):

$$c_{\text{H}^+} = K \frac{c_{\text{HX}}}{c_{\text{X}^-}},$$

где K — константа диссоциации индикатора.

Применяя эту формулу к индикаторам и считая, что соль диссоциирована нацело, делаем заключение, что интенсивность окраски зависит от концентрации индикаторной соли.

Обозначив общую концентрацию индикатора через c_0 , а концентрацию соли через F , получаем:

$$c_{H^+} = K \frac{c_0 - F}{F}. \quad (\text{XXXV})$$

Общее количество индикатора можно брать по своему усмотрению и тогда, если известно F , можно рассчитать c_0 .

Возьмем единицу индикатора. Тогда:

$$c_{H^+} = K \frac{1 - F}{F}$$

$$- \lg c_{H^+} = (- \lg K) - \lg \frac{1 - F}{F}$$

или

$$pH = pK + \lg \frac{F}{1 - F}, \quad (\text{XXXVI})$$

где $pK = - \lg K$.

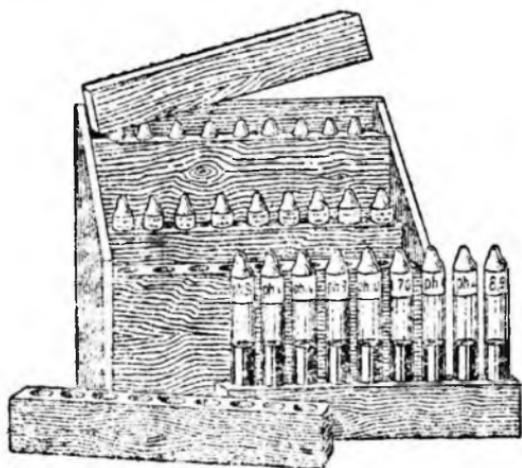


Рис. 83. Шкала индикатора.

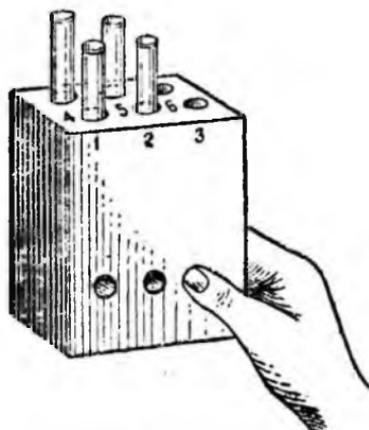


Рис. 83. Компаратор.

Мы не входим в подробности дозирования индикатора и приготовления шкалы сравнения, которая имеет целью получить ряд растворов с различным и строго определенным содержанием F и следовательно pH.

Таблица 61

Индикатор	Цвет	pK при 18°	Интервал применения (в единицах pH)
β -динитрофенол	Желтый	3,69	2,2— 4,0
α -динитрофенол	»	4,06	2,8— 4,5
γ -динитрофенол	»	5,18	4,0— 5,5
p -нитрофенол	»	7,15	5,2— 7,0
m -нитрофенол	»	8,33	6,7— 8,4
Фенолфталеин	Красный	9,73	8,7—10,5
Ализарин желтый	Желтый	11,16	10,0—12,0

Индикаторы по Зеренсену

Индикатор	Интервал перемены окраски (в pH)	Ц в е т		Концентрация (в %)	Число капель на 10 см ³
		кислая реакция	щелочная реакция		
Метилвиолет . . .	0,1—3,2	желт.	фиолет.	0,05	3—5
Тропеолин . . .	1,3—3,2	красн.	желт.	0,01	1—10
Диметилловый желтый	2,0—4,0	»	»	0,01	5—14
Метилоранж . . .	3,1—4,4	»	оранж.-желт.	0,01	3—4
Метилловый красный	4,2—6,3	»	желт.	0,02	2—3
Нейтральный красный	6,8—8,0	»	»	0,01	2—3
Фенолфталеин . . .	8,2—10,0	бесцвет.	красн.	0,05	3—0
Тимолфталеин . . .	9,3—10,5	»	синий	0,04	3—10
Ализарин желтый	10,1—11,1	желт.	лиловый	0,01	5—10
Тропеолин	11,0—13,0	»	оранж.-коричн.	0,01	5—10

Приготовив такие растворы, их обыкновенно запаивают в пробирки (рис. 88) и сравнивают, с каким из них испытуемый раствор даст окраску одинаковой интенсивности. Для удобства сравнения служит компаратор (рис. 89), который препятствует посторонним лучам мешать наблюдению.

§ 42. Для построения индикаторной шкалы употребляют буферные смеси различного состава с таким расчетом, чтобы зона буферного действия совпадала с интервалом изменения окраски индикатора.

Нельзя употреблять подкисленную или подщелоченную воду, так как такой раствор лишь очень короткое время сохранит свою степень кислотности.

Употребляя различные кислоты и щелочи, многие исследователи — Зеренсен, Михаэлис, Кларк, Кольтгофф и др. — готовят буферные смеси с различными pH.

Для охвата всех значений pH недостаточно одной пары веществ. Для сильных кислот берут смесь HCl с KCl в различных отношениях; для сильнощелочных NH₄OH с NH₄Cl или NaHPO₄ с NaOH; для средних же значений pH предложено много буферных смесей, описание которых следует искать в специальных руководствах.

Составив ряд буферных смесей, к ним прибавляют в строго определенном количестве индикаторы, зона изменения окраски которых строго совпадает с зоной действия буферной смеси, и получают шкалу с гаммой окрасок.

Окрасив исследуемый раствор подходящим индикатором, взятым в такой же пропорции, как в имеющейся шкале, по совпадению оттенка с определенной ступенью шкалы судят о величине pH раствора.

Источники ошибок колориметрического метода

§ 43. Точность, достигаемая при определении рН колориметрическим методом, для многих практических целей достаточна, и благодаря простоте работы при наличии готовой шкалы метод получил широкое распространение в биологии, в почвоведении и медицине.

Однако самый метод не свободен от ошибок, и в результаты наблюдений надо вносить поправки. Выше указывалось, что в основе метода лежит формула:

$$c_{H^+} = K \frac{c_{ин+}}{c_{ин-}},$$

точная для «идеальных», но не реальных смесей.

Обратим еще внимание на то, что c_{H^+} , стоящее в левой части уравнения, после смешивания индикатора с раствором будет выражать концентрацию H^+ , обусловленную и испытуемым раствором и индикатором одновременно, между тем как задачей является определить рН раствора. Это обуславливает так называемую кислотную ошибку индикатора, которая может себя сильно проявить в отношении растворов малой концентрации и с малым буферным действием. Уменьшая число капель прибавляемого индикатора, можно добиться уменьшения ошибки, но принципиально она неустранима.

Большое искажение результатов получается благодаря солевой ошибке индикатора.

Оказывается, что большинство индикаторов изменяет окраску не только от изменения рН, но и в присутствии солей. Из-за этого свойства от употребления некоторых индикаторов пришлось вовсе отказаться, но многие из индикаторов, которые имеют обширное применение, показывают ошибки в единицах рН, достигающие до 0,5 (например конго красный в 0,5N растворе нейтральных солей).

Ни размера, ни направления этих ошибок нельзя предвидеть и приходится для каждого индикатора и для каждой концентрации систематически определять ошибку с тем, чтобы вводить поправки в получаемые результаты. Зеренсенем, Михаэлисом и Кольтгоффом для выяснения коррективов составлены таблицы, которыми и пользуются при работе колориметрическим методом.

Других встречающихся на практике затруднений колориметрического метода («белковая ошибка», мутность или окрашенность испытуемой жидкости и т. п.) мы касаться не будем, поскольку подробное описание методики надлежит искать в специальных руководствах. Отметим лишь, что во всех сомнительных случаях приходится обращаться к потенциметрическому методу, который и является последней инстанцией.

Основы теории сильных электролитов

§ 44. При создании теории электролитической диссоциации не было обращено внимания на ряд своеобразных особенностей растворов сильных электролитов. Лишь позже были установлены причины аномалий сильных электролитов, и развитие теории электролитической диссоциации пошло по другому пути, чем указанный Аррениусом. В настоящее

время признано, что классическая теория Аррениуса приложима лишь к растворам слабых электролитов.

Мы рассмотрим только некоторые затруднения теории электролитической диссоциации, связанные с применением ее к растворам сильных электролитов.

Сравнение степени диссоциации сильных электролитов, определенной различными методами

§ 45. Подтверждение правильности теории сильных электролитов Аррениус видел в совпадении величин степени диссоциации, определенных несколькими методами. Действительно можно установить приблизительное совпадение степени диссоциации, определенной методом электропроводности и из данных понижения точки замерзания или понижения упругости пара раствора. Для иллюстрации этого приведем некоторые данные (см. табл. 63); c — концентрация в грамм-эквивалентах на литр водного раствора электролита, α_1 — степень диссоциации, определенная из электропроводности, α_2 — из понижения температуры замерзания.

Т а б л и ц а 63

Электролит	c		
	0,01	0,05	0,1
KCl	α_1 0,941	0,889	0,860
	α_2 0,943	0,885	0,861
MgSO ₄	α_1 0,666	0,418	0,434
	α_2 0,613	0,420	0,324
BaCl ₂	α_1 0,832	0,794	0,751
	α_2 0,878	0,819	0,733

На первый взгляд совпадение α_1 и α_2 достаточно удовлетворительное. Однако можно заметить, что расхождение выходит за пределы ошибок опыта и что оно тем больше, чем больше концентрация электролита и чем больше валентности ионов, входящих в состав электролита.

В следующей таблице приведено сравнение концентраций ионов, определенных методом электропроводности и методом э. д. с. для KCl (25°C).

Т а б л и ц а 64

$\frac{c_2}{c_1} = 10$	$\left(\frac{\alpha_2 c}{\alpha_1 c}\right)'$ (электропроводность)	$\left(\frac{\alpha_2 c}{\alpha_1 c}\right)''$ (э. д. с.)
0,5 : 0,05	8,85	8,09
0,1 : 0,01	9,16	8,33
0,05 : 0,005	9,30	8,64
0,01 : 0,001	9,62	9,04

Мы видим, что величины $\left(\frac{\alpha_2 c_2}{\alpha_1 c_1}\right)'$ всегда больше, чем $\left(\frac{\alpha_2 c_2}{\alpha_1 c_1}\right)''$.

Следовательно, определение степени диссоциации методами: осмотическим, из электропроводности и э. д. с. не дает совпадающих результатов.

Влияние электролитов на растворимость труднорастворимых солей

§ 46. Теория Аррениуса оказывается неприменимой и к влиянию солей на растворимость. Если мы имеем труднорастворимую соль, например AgCl , то в насыщенном растворе произведение растворимости:

$$c_{\text{Ag}} \cdot c_{\text{Cl}} = L$$

должно оставаться постоянным. На растворимость AgCl в воде, согласно теории Аррениуса, должны оказывать влияние только соли, имеющие с AgCl общий ион (например AgNO_3 или KCl). Опыт не подтверждает этих выводов. Величина L зависит от присутствия в растворе посторонних электролитов, и, следовательно, на растворимость AgCl оказывают влияние и электролиты, не имеющие общих ионов. Отсюда мы должны сделать заключение, что закон действующих масс неприменим к растворам сильных электролитов.

Неприменимость данных действующих масс к равновесиям в растворах сильных электролитов особенно наглядно может быть показана на законе разбавления Оствальда.

Отступления от закона разведения Оствальда

§ 47. Закон разведения Оствальда, являющийся применением закона действующих масс к равновесию в растворах электролитов, так блестяще оправданный в применении к огромному числу слабых кислот и оснований, оказывается, однако, неприменимым к сильным электролитам.

Ниже приведенная таблица дает эквивалентную электропроводность некоторых лабораторно и технически важных электролитов. Если по формуле закона разведения подсчитать, чему равна K , то получаем числа, показывающие, что константы диссоциации для этих электролитов не существуют.

Таблица 65

v	Значение дроби $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$		
	KOH	HNO_3	LiCl
0,2	—	1,41	—
0,5	1,276	—	0,939
2,0	—	2,626	—
5,0	1,295	—	0,336
10,0	—	0,846	—
50,0	0,411	—	0,07
200,0	—	0,304	—

Совершенно ясно, что закон разведения не оправдывается.

Были предприняты многочисленные попытки подыскать более удачные формулы, увязывающие величину степени диссоциации с разведением. Заметим, однако, что эти формулы эмпирические: они стремятся охватить наблюдаемые факты, но не имеют под собой теоретической основы, не помогают проникнуть в существо явления и не разъясняют его механизма.

Наиболее известными из этих формул являются предложенные Рудольфи и Вант-Гоффом.

Формула Рудольфи:

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\sqrt{v}} = K$$

дает более или менее близкие величины для диссоциации сильных кислот и оснований в пределах v , равных от 5 до 100.

Более удачна формула Вант-Гоффа:

$$\frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 v} = K,$$

так как для многих электролитов K , вычисленная по ней, действительно постоянная величина.

Исходя из экспериментальных данных, Кольрауш предложил для сильных электролитов формулу:

$$\Lambda_v = \Lambda_\infty - K\sqrt{c}. \quad (\text{XXXVII})$$

В настоящее время эта формула теоретически выведена Дебаем и Гюккелем.

Закон разведения Оствальд вывел, исходя из закона действующих масс, с одной стороны, и теории электролитической диссоциации — с другой, и если он не подтверждается опытом, то должны быть взяты под сомнение основные предположения. Ввиду этого естественно возникла мысль, что теория диссоциации или не дает возможности правильно учитывать действующие массы, иначе говоря, дает неправильные основания для учета наличных ионов, или не учитывает каких-то важных факторов.

Причины неприменимости закона разведения

§ 48. Создавая теорию растворов, Вант-Гофф перенес на них законы, относящиеся к идеальным газам. Но этим законам уже реальные газы подчиняются неполностью, хотя их частицы, не будучи заряжены, взаимодействуют относительно слабо. Дальше Аррениус распространил эту теорию на случаи растворов электролитов с их мощными зарядами. Дальше Оствальд, выводя свой закон разведения, учитывал (правильно или неправильно) только концентрации ионов, не обращая внимания на то электростатическое поле, которое должно возникать вокруг каждого иона и которое, конечно, действует и на молекулы растворителя и на другие ионы. Химическое взаимодействие растворителя и растворенного тела, возможность гидратации (в общем случае сольватации)

ионов не только не учитывались вовсе, но и ргоги отвергались, так как и Аррениусом и Оствальдом последовательно проводился взгляд на растворитель как только на среду, в которой рассеяны ионы.

Между тем наличие всех этих факторов несомненно.

Уже давно установлено наблюдениями Кольрауша и Галльвакса, что растворитель после внесения в него электролита испытывает сжатие и занимает меньший объем. Явление сжатия растворителя носит название электрострикции и стоит в зависимости от рода внесенных ионов. Это сокращение объема (Друде и Нернст) может быть объяснено наличием электростатического поля вокруг ионов, которого не учитывает теория Аррениуса.

Факт гидратации, влекущий не учитываемое теорией уменьшение количества растворителя, а также укрупнение ионов, установлен изучением чисел переноса, о чем уже была речь выше. С другой стороны, факт гидратации делается очевидным, если сравнить электропроводность растворенных и расплавленных солей.

В ряде хлористых солей лития, натрия, калия, рубидия и цезия мы вправе были бы ожидать, что подвижность, а значит и электропроводность легкого иона лития будут больше, чем других. Между тем подвижность лития, как видно из таблицы 44 на стр. 228 (гл. X), значительно меньше, чем, например, калия: ион лития оказывается более грузным. В то же время, по определению Бильтца и Клемма, электропроводность расплавленных солей, когда растворитель, с которым ион мог бы соединиться, отсутствует, показывает нормальные отношения, что видно из прилагаемой таблицы.

Т а б л и ц а 6

Эквивалентная электропроводность

Электролит	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
0,01 N водный раствор . .	92,1	102,0	122,4	—	125,2
Расплавленная соль	166,0	135,5	103,5	78,2	66,7

Если мы примем во внимание приведенные факты (электрическое поле ионов, гидратация) и соображения (неправильность перенесения закона идеальных газов на растворы), то нам станет ясным, что сильные электролиты не подчиняются закону разведения.

Активность сильных электролитов

§ 49. Основная причина неприменимости закона действующих масс к сильным электролитам лежит в неправильном учете концентрации ионов и в том, что закон действующих масс, строго говоря, приложим только к идеальным системам.

Неправильность учета концентрации ионов приводит и к несовпадению величин степени диссоциации, определенных различными методами.

Далее, при выводе формулы Нернста мы также пользовались схемой, справедливой только для идеальных систем.

Для того чтобы обойти эти затруднения, Льюис предложил пользоваться законами идеальных систем, но только вместо концентраций или давлений пользоваться другими величинами, исправленными на отклонения от законов идеальных систем. В случае растворов вместо концентраций Льюис предлагает пользоваться активностями. Активность представляет эффективную концентрацию данного вида молекул или ионов. Льюисом дано несколько методов определения активности и им было показано, что независимо от метода получаются идентичные значения активности данного вещества, что указывает на правильность его предположений. Перейдем теперь к рассмотрению активности сильных электролитов.

Возьмем бинарный электролит. Обозначим через a_+ и a_- активности катиона и аниона, через a_2 — активность недиссоциированных молекул. Равновесие между ионами и молекулами дается законом действующих масс:

$$\frac{a_+ a_-}{a_2} = K. \quad (\text{XXXVIII})$$

Так как активность недиссоциированных молекул неизвестна, то было принято определять ее через активности ионов, положив K в уравнении (XXXVIII) равным единице:

$$a_2 = a_+ \cdot a_-. \quad (\text{XXXIX})$$

В случае бесконечно разбавленного раствора

$$a_+ = a_- = c = a_2^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{XL})$$

где c — концентрация электролита в молях на килограмм растворителя.

До какой концентрации приложимо равенство (XL), неизвестно, поэтому обычно рассматривают среднюю активность ионов a_{\pm} . Средняя активность ионов определяется как геометрическое среднее активностей обоих ионов, т. е.

$$a_{\pm} = (a_+ a_-)^{\frac{1}{2}} = a_2. \quad (\text{XLI})$$

Отношение средней активности ионов к концентрации называется коэффициентом активности:

$$\gamma = \frac{a_{\pm}}{c}. \quad (\text{XLII})$$

Коэффициент активности принято считать термодинамической мерой степени диссоциации; однако для концентрированных растворов такое определение будет совершенно неправильным.

Аналогично (XLI) может быть получено выражение для средней активности ионов электролита, диссоциирующего более чем на два иона. Если ν_+ и ν_- будут числа ионов, получающихся при диссоциации одной молекулы электролита, c — молярная концентрация, то:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}, \quad (\text{XLIII})$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$. Средняя молекулярная концентрация c_{\pm} определяется выражением:

$$c_{\pm} = c(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \quad (\text{XLIV})$$

Коэффициент активности определяется выражением:

$$\gamma = \frac{a_{\pm}}{c_{\pm}}. \quad (\text{XLV})$$

Значения коэффициентов активности для ряда электролитов при 25°C даны в таблице 67.

Таблица 67

Концентрация молярная	0,01	0,02	0,03	0,1	0,2	0,5	1,0	3,0
HCl	0,921	0,894	0,860	0,814	0,783	0,762	0,823	1,35
LiCl	0,922	0,892	0,843	0,804	0,774	0,754	0,776	1,20
NaCl	0,922	0,892	0,842	0,798	0,752	0,789	0,650	0,704
KCl	0,922	0,892	0,840	0,794	0,749	0,582	0,634	—
KOH	0,92	0,89	0,84	0,80	0,75	0,73	0,75	—
AgNO ₃	0,902	0,857	0,783	0,723	0,655	0,526	0,396	—
H ₂ SO ₄	0,617	0,519	0,397	0,313	0,244	0,178	0,150	0,170
CuSO ₄	0,404	0,320	0,216	0,158	0,110	0,067	—	—

Из приведенных данных видно, что коэффициент активности электролита, в зависимости от концентрации, проходит через минимум. Далее, при больших концентрациях коэффициент активности больше единицы. Так, для HCl при $c = 3$, $\gamma = 1,35$. Если проводить аналогию между коэффициентом активности и степенью диссоциации, то в этом случае пришлось бы говорить о степени диссоциации, равной 135%.

Пользуясь коэффициентами активности электролитов, можно получать уже точное решение задач, связанных с поведением сильных электролитов (химическое равновесие, электродвижущие силы и др.).

Следует еще указать, что в смеси электролитов коэффициент активности данного электролита зависит от общей концентрации ионов. Это правило приложимо только для разбавленных растворов электролитов.

Аналогично понятию коэффициента активности электролита вводится понятие коэффициента активности иона:

$$\gamma_+ = \frac{a_+}{c_+}, \quad \gamma_- = \frac{a_-}{c_-}, \quad (\text{XLVI})$$

где c_+ , c_- — концентрации ионов. Коэффициенты активности отдельных ионов могут быть определены, если предположить, что активности ионов K^+ и Cl^- одинаковы:

$$a_{K^+} = a_{Cl^-}$$

и соответственно:

$$\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}.$$

Тогда из значений γ можно вычислить γ_+ и γ_- . Льюис установил важное правило, что коэффициент активности иона в разбавленном растворе зависит только от ионной силы раствора. Ионной силой раствора называют выражение:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 n_1^2 + c_2 n_2^2 + c_3 n_3^2 + \dots), \quad (\text{XLVII})$$

где c_1, c_2 — концентрации ионов в молях на килограмм растворителя, n_1, n_2 — валентности.

В следующей таблице приведены значения коэффициентов активности некоторых ионов при различных значениях ионной силы раствора.

Таблица 68

μ	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
H ⁺	0,98	0,97	0,95	0,92	0,90	0,88	0,84
OH ⁻	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,85	0,81
Cl ⁻	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,81	0,79
Na ⁺ , K ⁺	0,98	0,97	0,95	0,92	0,89	0,81	0,80
NO ₃ ⁻	0,97	0,96	0,94	0,91	0,87	0,77	0,68
Mg ⁺⁺ , Ca ⁺⁺	0,78	0,74	0,66	0,60	0,53	0,43	0,34
SO ₄ ⁻⁻	0,77	0,71	0,63	0,56	0,47	0,35	0,26

Пользуясь значениями коэффициентов активности отдельных ионов, можно вычислить коэффициент активности электролита, а следовательно, и среднюю активность электролита, что позволяет получать правильные результаты при изучении химических равновесий, в которых принимают участие сильные электролиты. Коэффициент активности электролита связан с коэффициентами активности отдельных ионов соотношением:

$$\gamma = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}. \quad (\text{XLVIII})$$

Зная γ , можно далее вычислить среднюю активность электролита a_{\pm} , представляющую эффективную концентрацию его.

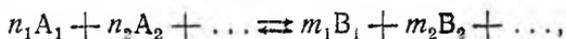
Мы не имеем возможности изложить в настоящем курсе современную теорию сильных электролитов, развитую Мильнером, Дебаем и Гюккелем, Онзагером и др. Эта теория позволяет вычислять коэффициент активности электролитов в очень разбавленных растворах. В основе этой теории лежит положение о полной диссоциации сильного электролита в растворенном состоянии. Свойства растворов сильных электролитов определяются исключительно действием междуионных сил, которыми пренебрегала теория Аррениуса. Изменение величины Λ_{∞} с разбавлением для сильных электролитов зависит исключительно от изменения подвижностей ионов. Эти соображения позволяют развить стройную теорию сильных электролитов. Недостатком ее является то, что область применения ее ограничена только сильно разбавленными растворами.

АДСОРБЦИЯ

Характеристика явления адсорбции

§ 1. Известно, что химические равновесия разбиваются на два класса: гомогенные и гетерогенные равновесия. Функциональная зависимость между концентрациями реагирующих веществ в состоянии равновесия дается законом действующих масс.

Если мы имеем обратимый процесс в одной фазе, протекающий при данной постоянной температуре:



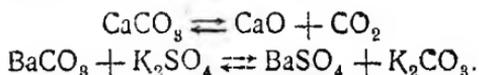
то закон действующих масс приводит к следующему выражению:

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots} = K,$$

где $[A_1] \dots, [B_1] \dots$ — концентрации реагирующих веществ в состоянии равновесия; K — константа химического равновесия.

Для гетерогенных равновесий закон действующих масс принимает более простую форму. При приложении закона действующих масс к гетерогенным равновесиям применимо следующее правило: концентрации твердых веществ не входят в уравнение закона действующих масс для гетерогенных равновесий, так как концентрации твердых веществ, принимающих участие в гетерогенном равновесии, суть величины постоянные.

Возьмем два гетерогенных равновесия:



Согласно закону действующих масс, мы получим следующие выражения:

$$[\text{CO}_2] = K, \quad \frac{[\text{K}_2\text{CO}_3]}{[\text{K}_2\text{SO}_4]} = K.$$

Однако не всегда гетерогенные равновесия подчиняются указанному правилу о постоянстве концентраций твердых веществ, принимающих участие в гетерогенном равновесии. Такие равновесия мы назовем адсорбционными равновесиями. В случае адсорбционных

равновесий концентрации твердых веществ входят в уравнение закона действующих масс.

Обычные гетерогенные равновесия характеризуются тем, что любая фаза во всех своих точках совершенно однородна, т. е. ее химический состав везде одинаков. Граница раздела двух фаз, принимающих участие в нормальном гетерогенном равновесии, представляет резкий переход от состава данной фазы к составу другой фазы. В адсорбционном равновесии обе фазы отграничиваются поверхностным слоем, по составу существенно отличающимся от состава обеих фаз.

Адсорбционное равновесие обусловлено изменением концентрации обеих соприкасающихся фаз в поверхностном слое. Под адсорбцией и понимается явление изменения концентрации данного вещества у поверхности раздела фаз. Вещество, действующее своей поверхностью, получило название адсорбента. Вещество, скопляющееся у поверхности адсорбента, называется адсорбтивом, или адсорбируемым веществом. В зависимости от того, происходит ли увеличение или уменьшение концентрации адсорбируемого вещества у поверхности раздела фаз, мы различаем положительную и отрицательную адсорбции. Далее, если вещество адсорбируется в виде нейтральных молекул, мы говорим о неполярной, или молекулярной адсорбции, в случае же адсорбции ионов — о полярной, или ионной адсорбции.

Количество вещества, адсорбированное единицей поверхности раздела двух фаз, выраженное в молях, называется поверхностной концентрацией адсорбированного вещества и обозначается буквой Γ .

$$\Gamma = \frac{\text{число молей адсорбтива}}{\text{поверхность адсорбента в см}^2}.$$

Понятие поверхностной концентрации вполне аналогично понятию объемной концентрации C , определяемой отношением:

$$C = \frac{\text{число молей вещества}}{\text{объем системы в л}}.$$

Поверхностная концентрация является новой переменной и должна быть введена в закон действующих масс для адсорбционных равновесий.

Рассмотрим явления адсорбции газа с твердой гладкой поверхностью. При соприкосновении твердого адсорбента с газом происходит адсорбция последнего, что констатируется увеличением веса адсорбента и уменьшением давления газа. Когда вес адсорбента перестанет увеличиваться, а давление газа перестанет уменьшаться и обе величины делаются постоянными, достигается адсорбционное равновесие. В этом случае поверхность адсорбента по своему составу отличается как от состава внутренней массы твердого вещества, так и от состава газобразной фазы. Количество адсорбированного вещества будет непрерывно изменяться, например при изменении концентрации газа. Поверхностная концентрация адсорбированного вещества будет величиной переменной. Поэтому в закон действующих масс должны быть введены переменные поверхностные концентрации. Мы получим типичную картину адсорбционного равновесия.

Очень часто адсорбция не ограничивается изменением состава поверхностного слоя. Адсорбция на поверхностях происходит в течение очень короткого промежутка времени. Длительность при достижении адсорбционного равновесия связана с проникновением адсорбированного вещества внутрь массы адсорбента. Это явление имеет место у пористых адсорбентов с широко развитой внутренней поверхностью. Очень часто такая адсорбция носит название абсорбции. Некоторые авторы объединяют явления адсорбции и абсорбции одним термином сорбция. Мы будем рассматривать исключительно явления адсорбции на поверхностях.

Явления адсорбции чрезвычайно распространены. Поглощение твердыми веществами газов, издавна известное, находит себе обширное применение как в лабораторной практике, так и в промышленности: адсорбция газов активным углем находит себе применение в противогазовой технике. В лабораторной практике адсорбция газов находит себе применение при получении высокого вакуума, разделении смесей газов, извлечении из растворов красящих веществ и т. п.

Особенное значение имеют явления адсорбции для понимания коллоидных систем. Процессы образования и изменения состояния коллоидных систем, в частности коагуляция и пептизация связаны с адсорбцией ионов. Взаимная коагуляция коллоидов в известной степени также может быть рассматриваема как адсорбционный процесс. Далее, защитное действие коллоидов объясняется тем, что защитный коллоид адсорбируется тонким слоем на поверхности нестойкого золя и обволакивает его тонкой пленкой.

Электрические явления в дисперсных системах, как, например, электроосмос и электрофорез, также связаны с адсорбцией ионов стенкой капилляра или частицами.

Особенно большое значение в последнее время приобретает адсорбция молекул растворителя твердыми адсорбентами. Так как вода представляет основной растворитель при изучении огромного большинства природных и лабораторных процессов, то большое значение приобрел вопрос об адсорбции молекул воды твердыми адсорбентами. Проблема связанной воды представляет в настоящее время одну из центральных проблем коллоидной химии. Ряд важных работ в этой области поставлен и выполнен А. В. Думанским и сотрудниками.

Так как адсорбционное равновесие является гетерогенным химическим равновесием, то каждому состоянию газа или пара соответствует определенное количество адсорбированного вещества. При изменении состояния газа, что может быть достигнуто изменением давления его или температуры, количество адсорбированного вещества изменяется однозначно и представляет непрерывную функцию параметров, определяющих состояние газа.

Термическим уравнением адсорбции называется функциональная зависимость вида:

$$f(\Gamma, C, T) = 0,$$

где Γ — количество адсорбированного вещества в молях, рассчитанное на 1 см^2 поверхности адсорбента (если на 1 г адсорбента, то это количество обозначается через a),

C — равновесная концентрация газа, T — температура.
Это уравнение может быть представлено в виде:

$$\Gamma = f(C, T),$$

дающем зависимость количества адсорбированного газа от концентрации и температуры.

Если температура постоянна, то адсорбированное количество есть функция исключительно равновесной концентрации газа:

$$\Gamma = f(C) \quad \text{при} \quad T = \text{const.}$$

Это уравнение носит название изотермы адсорбции.

При постоянной концентрации получим уравнение, выражающее зависимость количества адсорбированного вещества от температуры для данной равновесной концентрации:

$$\Gamma = f(T) \quad \text{при} \quad C = \text{const.}$$

Это уравнение называется изопикной адсорбции.

Третий случай отвечает зависимости равновесной концентрации при данном количестве адсорбированного вещества от температуры:

$$C = f(T) \quad \text{при} \quad \Gamma = \text{const.}$$

Это уравнение — изостеры адсорбции.

Уравнение изотермы адсорбции может быть выведено для различных случаев с помощью молекулярно-кинетических представлений или закона действующих масс. Уравнение изопикны и уравнение изостеры адсорбции может быть выведено, применяя термодинамические рассуждения. В тех случаях, где молекулярно-кинетические представления не могут быть применены в связи с невыясненностью механизма адсорбции, обычно прибегают к эмпирическим уравнениям изотермы адсорбции. Так, например, при анализе адсорбции газов и растворенных веществ на различных адсорбентах очень часто прибегают к эмпирическому уравнению изотермы адсорбции, данному Фрейндлихом.

Адсорбция на границе раздела твердое — газ. Теория Лангмюра

§ 2. Теория Лангмюра основана на следующих положениях. Исследования в области строения кристаллов показали, что атомы или ионы, из которых состоит кристалл, расположены закономерно, соответственно их кристаллической структуре. Поверхностный слой кристалла содержит либо ионы, правильно расположенные, либо молекулы. Можно считать, что силы притяжения ионов, атомов и молекул, расположенных на поверхности, направлены частично внутрь кристалла, а частично нормально от поверхности. Это обуславливает возникновение на поверхности адсорбционного поля. Действие этих сил притяжения ограничено расстоянием порядка размеров молекул, т. е. около 10^{-8} см.

Активными точками или местами поверхности адсорбента являются ненасыщенные атомы, или ионы. Ненасыщенность атомов или ионов может быть связана только с неоднородностью поверхности. Атомы

или ионы будут наиболее активны, если они находятся на вершинах поверхности адсорбента, и наименее активны, если находятся во впадинах поверхности, как это схематически представлено на рисунке 90. С химической точки зрения эти атомы или ионы обладают ненасыщенными валентностями. В силу этого такой атом может химически связывать некоторые другие атомы или молекулы. Этим может быть объяснена адсорбция газов на гладких поверхностях.

На гладких поверхностях адсорбция обычно ограничивается образованием мономолекулярного слоя, так что при знании размеров молекул и величины гладкой поверхности можно определить максимум адсорбции.

Если же поверхность адсорбента не гладкая, то имеются участки самых разнообразных размеров и форм. Некоторые из этих участков не в состоянии удержать ни одной молекулы. Другие участки, наоборот, могут удержать одну или несколько молекул.

Наиболее естественным предположением о характере поверхности адсорбента будет следующее. Те участки поверхности, которые являются не активными в отношении адсорбции, соответствуют насыщенным или наиболее насыщенным атомам поверхности. Естественно предположить, что насыщенные атомы находятся во впадинах или долинах поверхности адсорбента. Наоборот, атомы, находящиеся на вершинах или пиках поверхности адсорбента, являются наименее насы-

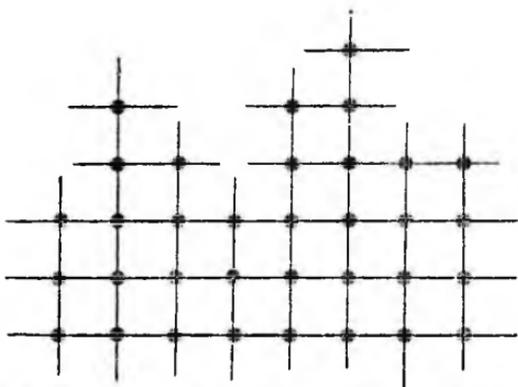


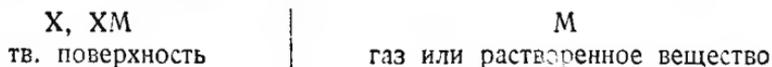
Рис. 90. Строение поверхности адсорбента.

щенными, будут наиболее активными в отношении адсорбции.

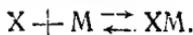
При адсорбции газа или пара первыми будут адсорбировать те атомы, которые являются наиболее активными, т. е. находятся на вершинах поверхности адсорбента. При дальнейшем возрастании концентрации газа происходит адсорбция и на менее активных точках.

Обычно одно активное место притягивает только одну молекулу из другой фазы. Многочисленны также случаи, когда одна молекула удерживается несколькими активными местами.

Обозначим через X активную точку поверхности адсорбента, через M молекулу адсорбируемого вещества, тогда процесс адсорбции молекулы M может быть представлен схемой:



или химическим уравнением равновесия:



Это адсорбционное равновесие характеризуется следующими особенностями. При соприкосновении твердой однородной поверхности X

с фазой, содержащей молекулы М, происходит накопление молекул у поверхности X. Этот процесс адсорбции протекает до момента установления динамического равновесия, при котором число молекул М, оседающих на поверхность X, равняется числу молекул М, покидающих эту поверхность. Наша задача заключается в установлении функциональной зависимости между величиной свободной поверхности адсорбента, количеством адсорбированного вещества М и концентрации вещества М в газообразной или жидкой фазе. Эта функциональная зависимость установлена Лангмюром (1918) и носит название уравнения изотермы неполярной адсорбции, или уравнения изотермы Лангмюра.

В соответствии с вышеизложенными представлениями свободная поверхность адсорбента пропорциональна поверхностной концентрации твердого вещества, не вошедшего в реакцию. Занятая поверхность пропорциональна поверхностной концентрации адсорбированного вещества или поверхностной концентрации твердого вещества, вошедшего в реакцию. Закон действующих масс для данного адсорбционного равновесия приводит к выражению:

$$\frac{\Gamma_x \cdot C_M}{\Gamma_{xM}} = k, \quad (I)$$

где Γ_x — величина свободной поверхности адсорбента; Γ_{xM} — поверхностная концентрация адсорбированного вещества; C_M — равновесная концентрация адсорбируемого вещества в жидкой или газообразной фазе.

Обозначим через Γ_∞ поверхностную концентрацию адсорбируемого вещества, соответствующую максимальной адсорбции при образовании насыщенного слоя. Тогда очевидно, что:

$$\Gamma_x = \Gamma_\infty - \Gamma_{xM}.$$

Подставляя полученные значения в уравнение (I), приходим к уравнению Лангмюра:

$$\frac{\Gamma_\infty - \Gamma}{\Gamma} C = k, \quad (II)$$

или:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{C}{k + C}. \quad (III)$$

В этом уравнении константа k численно равняется той равновесной концентрации, при которой поверхностная концентрация свободного адсорбента ($\Gamma_\infty - \Gamma$) равняется поверхностной концентрации Γ адсорбированного вещества. Или константа k равняется равновесной концентрации, при которой половина поверхности адсорбента занята молекулами М, а половина остается свободной.

Уравнение (III) графически может быть представлено следующим способом (рис. 91).

На оси абсцисс откладываем значения C , на оси ординат — значения Γ и $(\Gamma_\infty - \Gamma)$. При $C \rightarrow \infty$ очевидно будем иметь:

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_\infty,$$

т. е. вся поверхность оудет покрыта молекулами М; наоборот, при $C \rightarrow 0$ имеем:

$$\Gamma \rightarrow 0,$$

т. е. вся поверхность будет свободна. Таким образом, значение Γ соответствует поднимающейся кривой, а значение $(\Gamma_{\infty} - \Gamma)$ — падающей кривой. Очевидно, что обе кривые пересекаются при значении $\Gamma = 0,5 \Gamma_{\infty}$. Из точки пересечения опускаем перпендикуляр на ось абсцисс. Значение абсциссы представляет величину константы k .

Уравнению Лангмюра может быть придана очень удобная форма уравнения прямой линии:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{k}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{C}. \quad (IV)$$

Это уравнение показывает, что величина, обратная количеству адсорбированного вещества, есть линейная функция от величины обратной

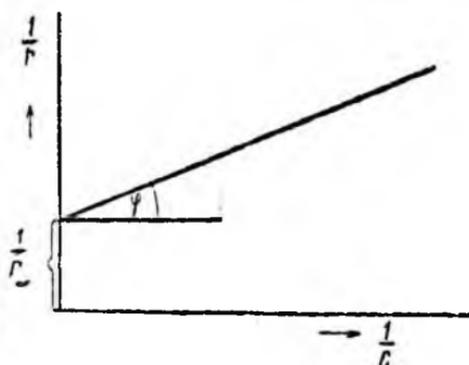
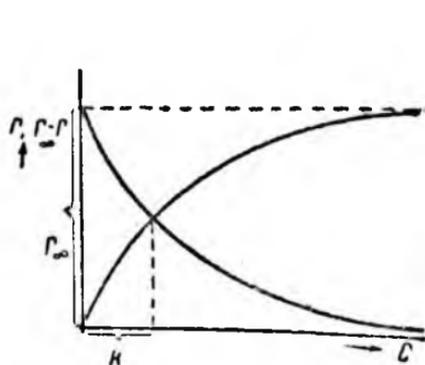


Рис. 91. Графическое изображение уравнения Лангмюра.

Рис. 92. Графическое изображение уравнения Лангмюра.

концентрации. Это дает возможность построить следующее графическое построение. На оси абсцисс откладываем $\frac{1}{C}$, на оси ординат — $\frac{1}{\Gamma}$.

Получаем прямую линию (рис. 92). При значении $C = \infty$ или $\frac{1}{C} = 0$ имеем:

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

Иначе говоря, величина отрезка по оси ординат от значения 0 до пересечения ординаты с прямой линией представляет величину, обратную максимальной адсорбции. Из диаграммы видно, что:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{k}{\Gamma_{\infty}}.$$

Зная $\operatorname{tg} \varphi$ (находим графически из диаграммы) и Γ_{∞} (также находим графически, как было показано выше), определяем k . Впрочем, k

графически определяется лучше по диаграмме (91) при условии, что Γ_{∞} найдено по диаграмме (92).

Таким образом, уравнение Лангмюра позволяет опытным путем определить предельную или максимальную адсорбцию данного вещества на поверхности твердого или жидкого тела. Именно уравнение Лангмюра и было блестяще подтверждено изучением адсорбции на гладкой поверхности и на поверхности жидкости. Лангмюр изучил адсорбцию газов на адсорбентах с известной величиной поверхности (слюда, стекло) и показал, что зависимость величины адсорбции от концентрации газа передается уравнением (IV). При этом предел адсорбции Γ_{∞} не был достигнут на опыте, но легко мог быть вычислен из уравнения Лангмюра.

Уравнение Лангмюра описывает простейший случай неполярной адсорбции на поверхности адсорбента с одним сортом активных мест. Практически не существует адсорбентов, имеющих только один сорт активных мест. Обычно все адсорбенты характеризуются многими сортами активных мест. Поэтому уравнение Лангмюра находит себе применение в некоторой области концентраций. При малой концентрации газа адсорбция происходит исключительно на наиболее активных местах. По мере увеличения концентрации газа молекулы его могут быть адсорбированы местами со средней активностью и т. д. Далее, по мере понижения температуры молекулы газа могут быть удержаны и теми активными местами, которые не принимают участия в адсорбции при более высокой температуре. Поэтому максимальная адсорбция зависит от природы адсорбируемого газа и температуры. Все это указывает на многообразие факторов, которые должны быть учтены при рассмотрении неполярной адсорбции.

Если адсорбент имеет i сортов активных мест, то уравнение Лангмюра принимает следующий вид:

$$\Gamma = \sum_1^i \frac{\Gamma_{\infty i} C_1}{k_i + C_1},$$

однако в практическом отношении оно является малоценным.

Рассмотрим теперь очень важный случай адсорбции на адсорбенте с двумя сортами активных мест, причем первый сорт активных мест характеризуется во много раз большей энергией связи с адсорбированными молекулами, чем второй. В этом случае первые порции газа адсорбируются очень прочно и практически не принимают участия в равновесии, т. е. адсорбция носит необратимый характер в условиях длинного равновесия. Это имеет место до полного насыщения первого сорта активных мест. Затем адсорбция происходит на активных местах второго сорта и она должна подчиняться уравнению изотермы Лангмюра.

Обозначим через Γ_2 число занятых активных мест второго сорта, через Γ — общее число молей, адсорбированных адсорбентом, через Γ_1 — число молей, адсорбированных активными местами первого сорта, тогда будем иметь:

$$\Gamma_2 = \Gamma - \Gamma_1 = \Gamma_{\infty} \frac{C}{k + C},$$

или:

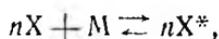
$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_\infty \frac{C}{k + C}. \quad (V)$$

Представляя это уравнение в виде уравнения прямой линии, находим:

$$\frac{1}{\Gamma_2} = \frac{1}{\Gamma - \Gamma_1} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{k}{\Gamma_\infty} \cdot \frac{1}{C}.$$

Интересно отметить, что это уравнение до Лангмюра было предложено Г. Вольфом еще в 1859 г., но, будучи напечатано в агрономическом журнале, осталось неизвестным в кругах химиков.

До сих пор мы рассматривали неполярную адсорбцию, характеризующуюся тем, что одно активное место связывает одну молекулу. Но одно активное место может связывать несколько молекул, и наоборот, одна молекула может насыщать несколько активных мест. Мы рассмотрим последний случай, так как он наиболее часто встречается. Для понимания этого случая мы даем следующую схему. Свободное активное место обозначаем символом X, занятое — символом X*. Тогда насыщение n активных мест одной молекулой может быть представлено следующим уравнением:



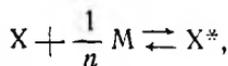
и по закону действующих масс будем иметь:

$$\frac{(\Gamma_\infty - \Gamma)^n}{\Gamma^n} C = k',$$

или

$$\frac{\Gamma_\infty - \Gamma}{\Gamma} C^{\frac{1}{n}} = k \quad (k = \sqrt[n]{k'}). \quad (VI)$$

Отсюда получаем следующее важное правило Лангмюра. Если адсорбированная молекула насыщает n активных мест поверхности адсорбента, то концентрация этих молекул входит в уравнение Лангмюра в степени $\frac{1}{n}$. Этот же результат может быть выведен из следующей условной схемы:



т. е. одно активное место насыщается $\frac{1}{n}$ частью молекулы, откуда непосредственно приходим к уравнению (VI).

Мы уже указывали, что если концентрация газа очень велика, то

$$\Gamma \rightarrow \Gamma_\infty,$$

т. е. практически достигается предельная адсорбция. Наоборот, при малых концентрациях газа будем иметь:

$$\Gamma = \left(\frac{\Gamma_\infty - \Gamma}{k} \right) C^{\frac{1}{n}} \cong \text{const.} \cdot C^{\frac{1}{n}}. \quad (VII)$$

В этом уравнении мы имеем не что иное, как уравнение адсорбции Фрейндлиха. Как показывает вывод, $\frac{1}{n}$ всегда должно быть меньше 1, что подтверждается опытом. Из приведенного вывода следует, что уравнение Фрейндлиха может быть прилагаемо к адсорбции при соблюдении двух условий: концентрации C сравнительно невелики и предельная адсорбция Γ_{∞} очень велика. Вот почему уравнение Фрейндлиха находит себе применение по отношению к адсорбентам с огромной адсорбционной способностью (активированный уголь, костяной уголь и пр.).

Известны и другие обоснования уравнения Фрейндлиха. При небольших концентрациях, пренебрегая C , по сравнению с k , получим из уравнения Лангмюра (III):

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{k} \cdot C = \text{const. } C, \quad (\text{VIII})$$

т. е. количество адсорбированного вещества пропорционально концентрации. При насыщении имеем:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} = \Gamma_{\infty} \cdot C^0.$$

При промежуточных концентрациях показатель степени $\frac{1}{n}$ будет лежать между 0 и 1, т. е.

$$\Gamma = \text{const. } C^{\frac{1}{n}}.$$

Прилагая уравнение Фрейндлиха к указанным адсорбентам, необходимо иметь в виду то, что внутренняя поверхность этих адсорбентов неизвестна. Поэтому количество адсорбированного вещества необходимо относить не к 1 см² поверхности, а к определенной навеске адсорбента, например к 1 г. Если x молей адсорбтива адсорбировано m граммами адсорбента, то уравнение Фрейндлиха примет вид:

$$a = \frac{x}{m} = a C^{\frac{1}{n}}. \quad (\text{IX})$$

§ 3. В качестве примера приведем данные Лангмюра для адсорбции азота слюдой при 20°С. В первой колонке таблицы 69 показано давление газа в динах на 1 см². Во второй колонке приведено количество адсорбированного газа Γ в см³, приведенное к 760 мм. В третьей колонке — вычисленные значения Γ по формуле:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{p}{k + p}, \quad (\text{X})$$

где $\Gamma_{\infty} = 38,9$, $k = 6,41$.

Последняя колонка дает значения Γ , вычисленные по уравнению Фрейндлиха: $\Gamma = 8,4 \cdot p^{0,417}$.

Уравнение Лангмюра значительно лучше передает зависимость Γ от p . Наименьшие отклонения формула Фрейндлиха дает в области малых давлений p .

Адсорбция азота слюдой (90° абс.)

Давление в тинах на 1 см ² <i>p</i>	Адсорбированный объем в см ³ при 10° С и 760 мм давления		
	наблюденный	посчитанный по формулам	
		Лингмюра	Фрейндлиха
31,0	33,0	32,8	36,8
23,8	30,0	30,7	31,6
17,3	28,2	28,4	27,3
13,0	25,5	26,0	24,2
9,5	23,9	23,2	21,2
7,4	21,6	20,8	19,1
6,1	19,0	19,0	17,7
5,0	17,0	17,0	16,4
4,0	15,1	15,0	14,9
3,4	13,4	13,5	13,9
2,8	12,0	11,8	12,9

Однако во многих случаях адсорбции газов на твердых веществах зависимость адсорбированного количества газа от его давления в значительном интервале давления хорошо передается эмпирическим уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха:

$$a = aC^{\frac{1}{n}}. \quad (\text{IX})$$

Величина a представляет адсорбированное количество газа, поглощаемое одним граммом адсорбента при давлении газа, равном 1.

Логарифмируя уравнение (IX), получаем прямую линию:

$$\lg a = \lg a + \frac{1}{n} \lg p. \quad (\text{XI})$$

При логарифмическом выражении уравнения Фрейндлиха по ординате откладывается логарифм адсорбированного количества, по абсциссе — логарифм давления. Тангенс угла наклона равняется показателю $\frac{1}{n}$:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{n}.$$

На рисунке 93 приведены изотермы адсорбции различных газов в логарифмическом выражении. Большинство линий приближается к прямым. Особенностью этих линий является уменьшение показателя $\frac{1}{n}$ при больших значениях давления p , что вызывает изгиб линий к оси абсцисс.

В следующей таблице приведены результаты адсорбции аргона на кокосовом угле при $-78^{\circ},3$. Последняя колонка содержит вычисленные значения адсорбированных количеств по уравнению Фрейндлиха:

$$a = 3,698 \cdot p^{0,6024}.$$

p (см ртутного столба)	a опыт	a вычисл.	p (см ртутного столба)	a опыт	a вычисл.
0,8	1,6	—	12,9	18,6	17,3
1,9	3,7	—	21,8	24,0	23,7
2,4	5,0	—	29,5	28,3	28,4
5,42	9,9	10,2	56,4	31,1	41,9
9,84	15,4	14,7	75,8	46,9	50,1

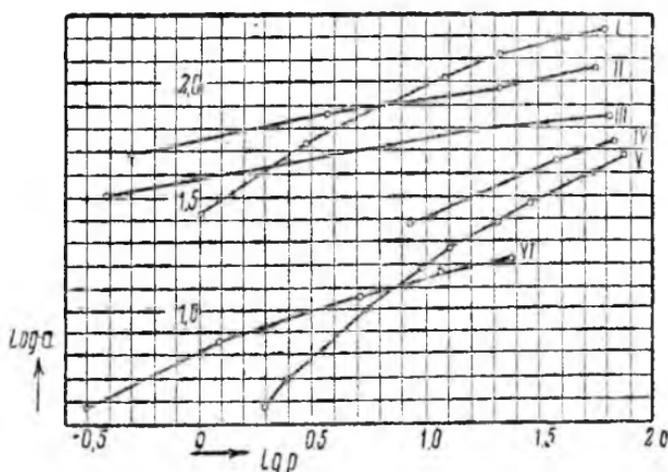


Рис. 93. Адсорбционные изотермы различных газов в логарифмическом выражении.

I — NH_3 на угле (0°); II — NH_3 на морской пемке (0°); III — CH_2Cl_2 на угле (0°); IV — CO_2 на угле (0°); V — Ar на угле ($-78^\circ,3$); VI — H_2 на угле (-190°).

Приведенный пример так же, как и многочисленные случаи адсорбции газов на твердых адсорбентах, показывает хорошую приложимость эмпирического уравнения Фрейндлиха для широкого интервала давлений. Необходимо отметить, что хорошая сходимость между опытными величинами и вычисленными по этой формуле наблюдается только в области низких и средних давлений газа. В области высоких давлений уравнение Фрейндлиха не является правильным. Характер отклонения формулы Фрейндлиха от опыта в области больших давлений представлен на диаграмме (рис. 94).

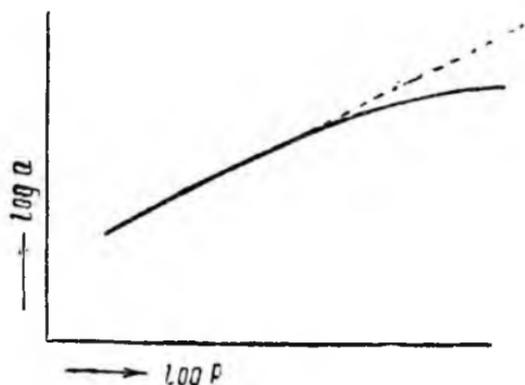


Рис. 94. Отклонение от формулы Фрейндлиха.

Причина отклонений лежит в отсутствии у формулы

Фрейндлиха выражения, учитывающего предел насыщения, или предел адсорбции. При приближении адсорбента к состоянию насыщения формула Фрейндлиха перестает быть верной.

Необходимо отметить изменение показателя $\frac{1}{n}$ при выражении температурной зависимости адсорбции по формуле Фрейндлиха. Так, например, при изучении адсорбции окиси углерода на кокосовом угле при различных температурах получены следующие значения показателей α и $\frac{1}{n}$.

Таблица 71

$t^{\circ}C$	α	$\frac{1}{n}$
- 78°,5	11,06	0,3839
- 33°,6	2,514	0,5601
0°	0,559	0,7605
20°	0,2872	0,8219
46°,2	0,1508	0,8431

Таким образом, при повышении температуры значения n и α непрерывно уменьшаются, причем $\frac{1}{n}$ стремится к значению, равному единице.

Адсорбция на поверхности раздела жидкость — газ. Уравнение Гиббса

§ 4. При изучении границы раздела жидкость — газ наиболее удобным методом является измерение поверхностного натяжения. Мы рассмотрим изменение поверхностного натяжения жидкости, например воды, происходящее в результате прибавления к ней какого-либо вещества.

Изменения поверхностного натяжения растворов с концентрацией очень разнообразны. Одни вещества понижают поверхностное натяжение, другие совсем не влияют на него, третьи — повышают. Всякое изменение поверхностного натяжения в ту или иную сторону увеличивается с повышением концентрации. Вещества, оставляющие поверхностное натяжение воды неизменным или слегка повышающие его, получили название капиллярно-неактивных. Вещества, резко понижающие поверхностное натяжение жидкости, называются капиллярно-активными. Капиллярно-неактивными веществами является большинство неорганических соединений, особенно соли и некоторые органические вещества, как, например, моносахариды, дисахариды и пр. Органические соединения, содержащие длинную углеводородную цепь, наряду с полярной группой — карбоксильной, гидроксильной и др., оказываются капиллярно-активными.

Гиббс (1876) термодинамически вывел зависимость между изменением концентрации растворенного вещества в поверхностном слое раствора и изменением поверхностного натяжения растворителя.

Представим себе раствор, ограниченный такой поверхностью, что на ней содержится одна моль растворенного вещества. Обозначим по-

верхность через W , поверхностное натяжение через γ . Перенесем бесконечно малое количество растворенного вещества из объема на поверхность. Поверхностное натяжение уменьшится на $d\gamma$. Изменение энергии системы при этом процессе равняется $W \cdot d\gamma$. Это изменение энергии должно равняться работе, необходимой для удаления из объема жидкости равного количества растворенного вещества; эта работа равняется VdP , где V —объем, а dP —изменение осмотического давления, обусловленное этим переносом. Считая, что раствор подчиняется закону Вант-Гоффа, мы получим для объема моля выражение $V = \frac{RT}{P}$. Сумма

обоих изменений энергии должна быть равна нулю, и следовательно:

$$Wd\gamma + VdP = 0$$

$$Wd\gamma + \frac{RT}{P} dP = 0,$$

или:

$$\frac{1}{W} = -\frac{P}{RT} \frac{d\gamma}{dP}.$$

Вводя концентрацию, находим:

$$\Gamma = \frac{1}{W} = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}. \quad (\text{XII})$$

В этом уравнении $\frac{1}{W} = \Gamma$ — избыток (по отношению к концентрации раствора) адсорбированного вещества в единице поверхности жидкости, γ — поверхностное натяжение на границе жидкой и газообразной фазы и c — концентрация адсорбируемого вещества в растворе.

Уравнение Гиббса показывает, что если поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз с увеличением концентрации увеличивается, то Γ отрицательно, т. е. поверхностный слой содержит меньше растворенного вещества, чем раствор; если же поверхностное натяжение с увеличением концентрации убывает, то Γ положительно, т. е. поверхностный слой содержит больше растворенного вещества, чем раствор. Первый случай соответствует отрицательной адсорбции, второй — положительной. Следовательно, уравнение Гиббса приводит к следующему следствию: растворенное вещество адсорбируется отрицательно, если оно повышает поверхностное натяжение, и положительно, если оно понижает поверхностное натяжение.

Эти выводы из уравнения Гиббса полностью подтверждаются. При отрицательной адсорбции величина поверхностной концентрации адсорбируемого вещества в разбавленных растворах очень мала, и весьма близка к поверхностному натяжению растворителя. В случае же положительной адсорбции величина поверхностной концентрации Γ может достигнуть большой величины, и поверхностное натяжение жидкости претерпевает резкое падение при переходе от чистого растворителя к разбавленному раствору.

На рисунке 95 приведено изменение поверхностного натяжения жидкости, производимое прибавлением капиллярно-активных веществ.

Из рисунка 95 видно, что первые порции растворенного капиллярно-активного вещества сильно понижают поверхностное натяжение. В дальнейшем поверхностное натяжение жидкости изменяется очень мало, асимптотически приближаясь к поверхностному натяжению чистого капиллярно-активного вещества.

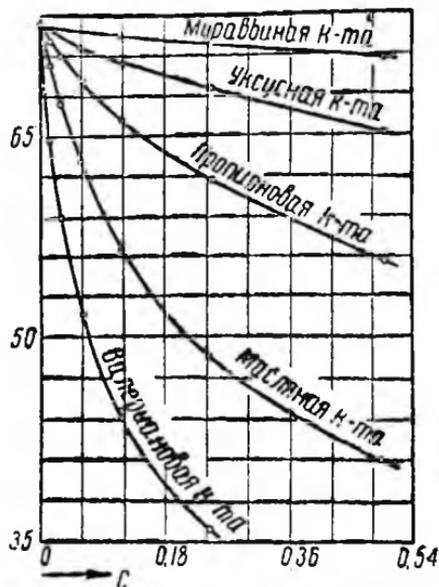


Рис. 95. $\gamma - c$ — кривые для водных растворов жирных кислот.

Это изменение поверхностного натяжения раствора с изменением концентрации капиллярно-активного вещества может быть объяснено так. Первые порции растворенного капиллярно-активного вещества адсорбируются в поверхностном слое. В дальнейшем, когда поверхностный слой почти полностью заполнен, поверхностное натяжение почти не изменяется с концентрацией.

Уравнение $\gamma - c$ — кривых может быть получено из уравнений Гиббса и Лангмюра. Приравнявая правые части уравнений (III) и (XII), получим:

$$-\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = \Gamma_{\infty} \frac{c}{K+c}$$

или

$$d\gamma = -RT\Gamma_{\infty} \frac{dc}{K+c};$$

интегрирование этого уравнения дает:

$$\gamma = -RT\Gamma_{\infty} \ln(K+c) + \text{const.}$$

Константа интегрирования определяется из начальных условий:

$$\text{при } c=0, \quad \gamma = \gamma_0,$$

где γ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя.

Следовательно:

$$\gamma_0 = -RT\Gamma_{\infty} \ln K + \text{const.},$$

или

$$\text{const.} = \gamma_0 + RT\Gamma_{\infty} \ln K.$$

Окончательно получим:

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_{\infty} \ln \left(1 + \frac{c}{K} \right). \quad (\text{XIII})$$

Чисто эмпирически Шишковский (1908) установил следующую зависимость γ от c для капиллярно-активных веществ:

$$\gamma = \gamma_0 - b \ln(1+ac). \quad (\text{XIV})$$

Уравнения (XIII) и (XIV) тождественны, причем:

$$a = \frac{1}{K} \quad b = RT\Gamma_{\infty}.$$

Уравнение Шишковского в очень многих случаях хорошо передает зависимость поверхностного натяжения от концентрации капиллярно-активных веществ. Если известны из опыта константы a и b уравнения Шишковского, то от них легко перейти к константам уравнения Лангмюра:

$$K = \frac{1}{a}, \quad \Gamma_{\infty} = \frac{b}{RT}.$$

Более точное уравнение кривой $\gamma - c$ для капиллярно-активных веществ дано Фрумкинским.

Образование мономолекулярного слоя при адсорбции на поверхности раздела жидкость — газ

§ 5. Изменение поверхностного натяжения γ с концентрацией c количественно выражает капиллярную активность веществ. Как показали Лангмюр и Харкинс, капиллярная активность очень тесно связана со строением молекул. Оказывается, что капиллярно-активными веществами являются молекулы, содержащие резко полярные группы и углеродную цепь. Резко полярными группами мы называем радикалы, имеющие большое сродство к веществу одной из соприкасающихся фаз. Если полярная группа имеет сродство к воде, то она называется гидрофильной. Группа с противоположным свойством называется гидрофобной. Так, например, в случае системы водный раствор — воздух (или пар) или водный раствор — бензол капиллярно-активными будут вещества, содержащие гидрофильные группы: карбоксил COOH , гидроксил OH , аминогруппу NH_2 и т. д. Углеводородная цепь является гидрофобной. Поэтому капиллярно-активные молекулы, находясь в поверхностном слое, ориентированы определенным образом: гидрофильная группа плавает на поверхности, будучи как бы растворена в воде; гидрофобная же углеводородная цепь, связанная с гидрофильной группой, отталкиваясь от поверхности воды, располагается в ней перпендикулярно. Чем длиннее углеводородная цепь, тем больше при данной гидрофильной группе капиллярная активность исследуемого вещества.

Ориентация молекул жирных кислот на поверхности раздела водный раствор — воздух представлена на рисунке 96.

Однако подобная ориентировка имеет место только при наличии насыщенного слоя. Насыщенный слой образуется при наступлении максимума адсорбции. С момента образования насыщенного слоя поверхностное натяжение раствора очень слабо изменяется с концентрацией.

Толщина насыщенного слоя на поверхности раздела оказывается равной длине молекулы, т. е. адсорбированный слой мономолекулярен.

В ненасыщенном слое, когда адсорбция еще сильно возрастает с увеличением концентрации раствора, ориентация молекул неполная. Ориентация молекул в насыщенном слое изображена на рисунке 96 (левая часть).

Площадь, занимаемая молекулой капиллярно-активного вещества на поверхности жидкости, может быть вычислена при знании Γ_{∞} из уравнения Лангмюра. Число молекул на 1 см^2 поверхности равняется $\Gamma_{\infty} N$, где N — число Авогадро. Отсюда площадь, занимаемая каждой молекулой,

будет равняться:

$$S = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N}$$

Величина S характерна для полярной группы, содержащейся в данном веществе, и совершенно не зависит от длины углеводородной цепи. Это служит доказательством той ориентации молекул в насыщенном слое, которая передается рисунком 96. Далее, величина S почти не зависит от температуры.

Зная величину предела адсорбции Γ_{∞} , можно вычислить толщину насыщенного слоя δ . Если масса адсорбированного вещества в объеме

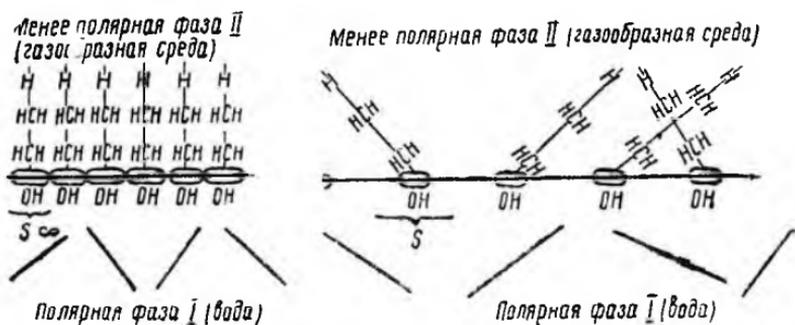


Рис. 96. Ориентация молекул жирных кислот на поверхности раздела водный раствор — воздух.

$1 \cdot \delta$ см³ поверхностного слоя равняется $M\Gamma_{\infty}$, где M — молярный вес адсорбируемого вещества, то эта масса равняется:

$$d \cdot \delta = M\Gamma_{\infty},$$

где d — плотность вещества в поверхностном слое. Если предположить, что плотность вещества в поверхностном слое мало отличается от плотности чистого капиллярно-активного вещества, то мы имеем:

$$\delta = \frac{M \cdot \Gamma_{\infty}}{d_0},$$

где d_0 — плотность чистого капиллярно-активного вещества.

В качестве примера можно привести данные, полученные для жирных кислот. Значение $\Gamma_{\infty} \cdot N$ для жирных кислот равняется:

$$\Gamma_{\infty} \cdot N = 3 \cdot 10^{11} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^2},$$

отсюда:

$$S = 3,3 \cdot 10^{-15} \frac{\text{см}^2}{\text{на молекулу}},$$

Эта величина представляет площадь, занимаемую карбоксильной группой на поверхности воды.

Толщина адсорбционного слоя оказывается равной:

$$\delta = (3,3 \cdot 10^{-8} + 0,8 \cdot 10^{-8} \cdot n) \text{ см,}$$

где n — число атомов углерода в жирном радикале кислоты.

Таким образом, величина $3,3 \cdot 10^{-8}$ представляет длину карбоксильной группы, а величина $0,8 \cdot 10^{-8}$ — длину CH_2 -группы.

Адсорбция на поверхности раздела жидкость — твердое

§ 6. Явления адсорбции на поверхности раздела жидкость — твердое весьма разнообразны и имеют большое практическое значение. При изучении адсорбции на этой поверхности раздела необходимо учитывать адсорбцию как молекул растворенного вещества, так и молекул растворителя. Таким образом, рассматриваемый случай представляет адсорбцию двух сортов молекул. При адсорбции этого типа происходит понижение величины адсорбции каждого из компонентов, если они адсорбируются совместно, по сравнению с адсорбцией их в отдельности. При этом имеет место параллелизм, проявляющийся в том, что вещество, более сильно адсорбируемое отдельно, также сильно будет адсорбироваться и из смеси. Если имеем разбавленный раствор какого-либо вещества, то благодаря большому количеству молекул растворителя можно считать адсорбцию последнего на данном адсорбенте предельной. Ввиду малости этой величины по сравнению с общим количеством растворителя, мы практически не можем заметить адсорбции растворителя и поэтому адсорбция растворенного вещества из разбавленного раствора может быть изучена точно.

Наоборот, в случае концентрированного раствора какого-либо вещества можно считать, что поверхность адсорбента практически будет насыщена растворенным веществом, и преобладающее значение будет иметь теперь адсорбция растворителя. В этом случае мы будем наблюдать изменение хода кривой адсорбции, вызванное адсорбцией растворителя.

Мы здесь ограничимся преимущественно разбором явлений адсорбции растворенных веществ из разбавленных растворов. Остановимся вкратце на методах исследования адсорбции растворенных веществ. Обычным приемом является изучение зависимости величины адсорбции от равновесной концентрации раствора при постоянной температуре — получение изотермы адсорбции. Так как изменение температуры значительно влияет на величину адсорбции растворенного вещества, то во многих случаях можно ограничиться изучением адсорбции, например при комнатной температуре. Лишь при необходимости изучить зависимость адсорбции от температуры приходится прибегать к опытам с термостатом. Обычно опыты по изучению адсорбции производятся следующим образом. В пробирки или стаканы вносятся точные навески адсорбента и приливаются определенные объемы раствора известной концентрации данного вещества. Если адсорбционное равновесие достигается быстро, то пробирки могут быть оставлены в покое, причем необходимо время от времени их встряхивать. Если же до достижения адсорбционного равновесия требуется длительное время, то пробирки закрываются пришлифованными пробками или запаиваются и помещаются в аппарат для взбалтывания. После отстаивания

вания раствора пипеткой отбирается определенное количество его и анализируется на содержание растворенного вещества.

При изучении адсорбции неэлектролитов и малодиссоциированных веществ из растворов удобно пользоваться уравнением Фрейндлиха. На

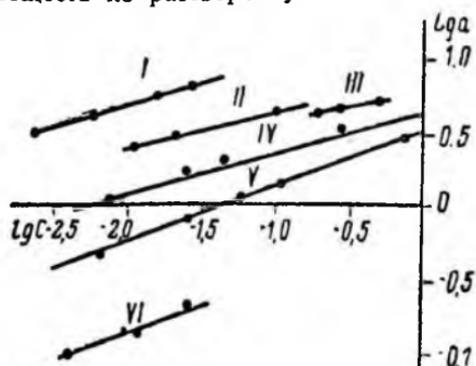


Рис. 97. Изотермы адсорбции растворенных веществ:

I — адсорбция брома из водного раствора кровяным углем; II — адсорбция изоамилового спирта; III — адсорбция фенола; IV — адсорбция винтарной кислоты; V — адсорбция бензойной кислоты; VI — адсорбция пикриновой кислоты из этилового спирта шелком.

рисунке 97 представлены графически результаты опытов Фрейндлиха и Бикермана над адсорбцией различных растворенных веществ кровяным углем.

Рассмотрим некоторые результаты, полученные при изучении адсорбции растворенных веществ. В таблице 72 приведены значения адсорбции различных веществ на кровяном угле, шерсти и шелку, характеризованные через коэффициенты a и $\frac{1}{n}$.

Из данных, приведенных в этой таблице, следует, что константа a , определяющая отно-

Таблица 72

Адсорбент	Растворитель	Адсорбируемое вещество	a	$\frac{1}{n}$
Кровяной уголь	Вода	Муравьиная кислота	—	0,451
		Уксусная »	0,130	0,425
		Пропионовая »	0,258	0,394
		Масляная »	0,520	0,301
		Янтарная »	0,741	0,243
		Бензойная »	1,99	0,338
		Пикриновая »	—	0,240
		Хлор	—	0,297
Шерсть, шелк	Бензол	Бром	1,99	0,340
		Патент-блау	—	0,319
		Бензойная кислота	—	0,416
Шерсть, шелк	Вода	Пикриновая »	—	0,392
		Патент-блау	—	0,159

сительную величину адсорбции, более резко зависит от природы адсорбируемых веществ, чем константа $\frac{1}{n}$, определяющая формулу изотермы. Однако так как константа $\frac{1}{n}$ входит в показатель степени, то незначительные изменения ее сравнительно сильно сказываются на величине адсорбции.

Рассмотрим зависимость количества адсорбированного вещества при адсорбции на поверхности раздела раствор — твердое от природы адсорбента и от растворителя.

Во многих случаях справедливо следующее правило. Отношение адсорбированных количеств различных адсорбтивов в двух адсорбентах не зависит от природы адсорбентов. Если обозначить через a_1 количество адсорбированного вещества первым адсорбентом, через a_2 — количество адсорбированного вещества вторым адсорбентом при одинаковых концентрациях адсорбтива, то имеет место равенство:

$$\left(\frac{a_1}{a_2}\right)_A = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)_B = \dots = \text{const},$$

где индексы A, B, \dots относятся к различным адсорбтивам. Иначе говоря, при выполнении этого правила адсорбционные изотермы, представленные в логарифмической форме для различных адсорбентов, представляют параллельные линии. Показатель $\frac{1}{n}$ не зависит от природы адсорбента.

Такие кривые получили название аффинных адсорбционных кривых. В качестве примера приведем отношение адсорбированных количеств некоторых веществ на угле (индекс 1) и гальке (индекс 2) при комнатной температуре. Сравнение дано по отношению к величинам a , представляющим адсорбированные количества, рассчитанные на 1 г адсорбента при концентрации растворенного вещества, равной 1.

Октилалкоголь	$\frac{a_1}{a_2} = 420$
<i>n</i> -гептиловый алкоголь	$\frac{a_1}{a_2} = 590$
Трибутирин	$\frac{a_1}{a_2} = 460$

Зависимость адсорбированного количества от природы растворителя проявляется также очень отчетливо. В следующей таблице приведены значения величины $\frac{1}{n}$ для различных веществ, адсорбируемых из различных растворителей на костяном угле.

Таблица 73

Растворитель	Адсорбтив	$\frac{1}{n}$
Вода	Бензойная кислота	3,27
Бензол	» »	0,54
Этиловый эфир	» »	0,3
Ацетон	» »	0,3
Вода	Пикриновая кислота	1,31
Этиловый алкоголь	» »	0,767
Бензол	» »	0,486
Вода	Бром	4,73
Конц. серная кислота	»	2,48
Этиловый эфир	»	1,36

При изучении адсорбции растворенных веществ из концентрированных растворов наблюдается аномалия следующего типа. Если рассчитать коли-

чества адсорбированного вещества на 1 г адсорбента, то в области незначительных и средних концентраций величина адсорбции возрастает с концентрацией (нормальный ход изотермы). При некоторой концентрации величина адсорбции достигает максимума и затем непрерывно падает по мере увеличения концентрации растворенного вещества и может перейти в область отрицательных значений адсорбции (аномальный ход изотермы). Изотерма подобного типа представлена на рисунке 98.

Аномальный ход изотермы адсорбции в области концентрированных растворов может быть объяснен адсорбцией растворителя, которая как раз и должна быть сильна из концентрированных растворов. Адсорбция растворителя может быть настолько сильной, что перекрывает незначительное увеличение адсорбции растворенного вещества при возрастании концентрации в области концентрированных растворов. В этом случае изотерма адсорбции будет представлять кривую с максимумом. Подобное явление получило название отрицательной адсорбции. Явление отрицательной адсорбции тесно связано, следовательно, с процессом адсорбции растворителя и используется в методе А. В. Думанского для определения количества связанной воды на твердых адсорбентах. Особенно отчетливо адсорбция растворителя проявляется в том случае, если растворенное вещество совершенно не адсорбируется адсорбентом. В этом случае концентрация раствора такого вещества при прибавлении раствора его к адсорбенту увеличивается. Это увеличение концентрации и используется для вычисления количества связанной воды.

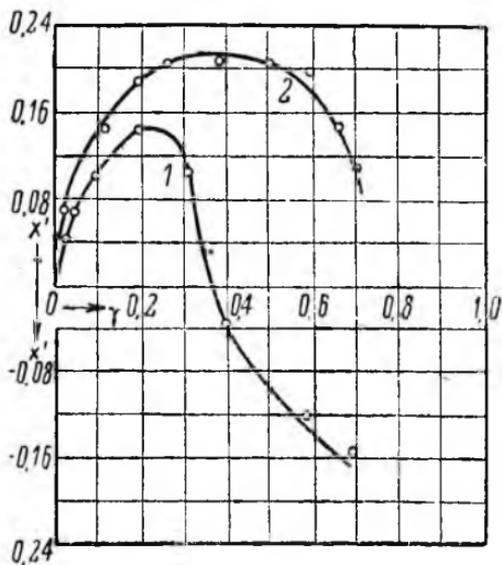


Рис. 98. Общий вид изотермы адсорбции из растворов.

Адсорбция электролитов твердой фазой (полярная или ионная адсорбция)

§ 7. Многочисленные исследования, посвященные адсорбции электролитов твердыми адсорбентами, вызваны тем обстоятельством, что явления адсорбции электролитов наблюдаются при самых разнообразных процессах. С адсорбцией электролитов связаны такие процессы, как коагуляция и пептизация коллоидов, способы очистки воды, флотация некоторых руд, поглощение почвой питательных элементов, образование ила на дне озер, замещение ионов в кристаллической решетке и т. п.

При полярной адсорбции адсорбируемыми веществами являются ионы. Так как ионные системы суммарно электронейтральны, то очевидно, что поглощение какого-либо иона должно обязательно сопровождаться вытес-

нением другого одноименно заряженного иона из адсорбента в эквивалентных количествах (обменная адсорбция) или поглощением адсорбентом другого противоположно заряженного иона (специфическая адсорбция или адсорбция потенциал-определяющих ионов и молекулярная адсорбция).

Специфическая адсорбция, или адсорбция потенциал-определяющих ионов

§ 8. Адсорбция потенциал-определяющих ионов приводит к возникновению двойного электрического слоя на границе раздела жидкость — твердое. Образование двойного электрического слоя играет решающую роль в определении ряда свойств коллоидных систем. При специфической адсорбции адсорбируемый ион входит в состав твердой фазы.

Рассмотрим образование кристаллов какой-либо соли.

Если приготовить пересыщенный раствор какой-либо соли, то при понижении температуры (при некотором значении ее) избыток растворенного вещества выделится из раствора в виде мелких кристаллов. Механизм кристаллизации солей из пересыщенных растворов был изучен многими авторами. Сущность его вкратце следующая. При соударениях ионов в растворе может образоваться молекула по схеме:



Образовавшаяся молекула служит центром кристаллизации. Катион молекулы обволакивается анионами, а анион — катионами, что обуславливает рост зародыша. Например, элементарный зародыш в случае хлористого натрия, вероятно, имеет следующую схему:



Каждый из ионов в этом элементарном зародыше, в свою очередь, служит центром ориентировки противоположно заряженных ионов. По мере роста зародыша и увеличения поверхности кристаллита скорость кристаллизации очень быстро возрастает, и происходит выпадение избытка растворенного вещества.

Процесс кристаллизации может быть значительно ускорен прибавлением к пересыщенному раствору уже готовых кристаллов данного вещества. Особенно замечательным является то, что при этом преимущественно происходит рост введенных кристаллов. Схематически постепенное образование кристалла из ионов изображено на рисунке 99.

Если взять систему из насыщенного раствора соли и кристалла той же соли, то система находится в термодинамическом равновесии. Это равновесие представляет обычный случай химического равновесия между ионами, находящимися в растворе, и ионами кристалла.

Обозначая через c_1 и c_2 концентрации ионов K^+ и A^- в насыщенном растворе в молях на литр, из закона действующих масс получим:

$$c_1 c_2 = L,$$

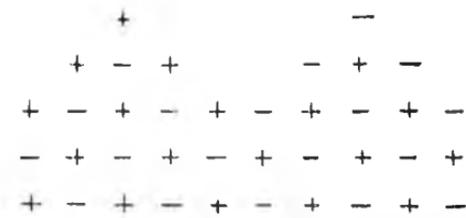
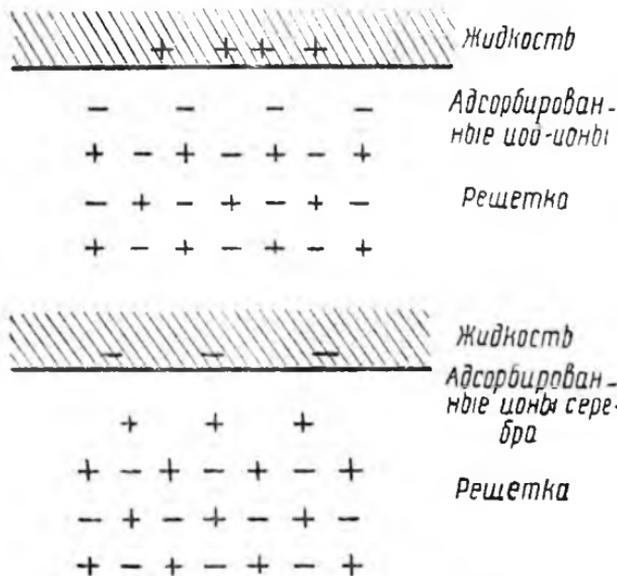


Рис. 99. Образование кристалла из ионов.

где L — произведение растворимости. Так как в данном случае $c_1 = c_2 = c$, то уравнение может быть переписано так:

$$c^2 = L.$$

Таким образом, кристалл КА находится в равновесии с насыщенным раствором, содержащим ионы K^+ и A^- . Если ионы K^+ и A^- в одинаковой степени адсорбируются поверхностью кристалла КА, то кристалл не будет заряжен. Может случиться, что оба иона адсорбируются неодинаково. Положим, что ион A^- адсорбируется сильнее иона K^+ . Тогда часть ионов K^+ уйдет с поверхности кристалла в диффузный слой, что вызовет появление двойного электрического слоя на границе раздела двух фаз. Знак заряда поверхности такой же, как и знак заряда сильнее адсорбируемого иона.



Совершенно другие условия будут существовать, если кристалл [КА] вещества опущен в раствор, содержащий, кроме молекул КА, еще и молекулы НА, имеющие с первыми какой-либо общий ион, например в данном случае общий анион A^- .

В этом случае очевидно кристалл [КА] попрежнему будет находиться в термодинамическом равновесии с раствором, содержащим ионы K^+ и A^- .

Рис. 100. Строение поверхности кристалла иодида серебра.

При возрастании концентрации C_A с необходимостью возрастает

на поверхности молярная доля анионов за счет молярной доли катионов. Следовательно, поверхность кристалла будет заряжена отрицательно. Отрицательный заряд будет тем больше, чем больше концентраций анионов в растворе. Но так как вся система должна быть в сумме электронейтральна, то в жидкости, прилегающей к кристаллу, располагаются положительные ионы. Это схематически представлено на рисунке 100.

Если внести кристалл [КА] в насыщенный раствор КА, содержащий электролит КВ, имеющий с веществом кристалла общий катион, то молярная доля катиона на поверхности кристалла будет больше молярной доли аниона. Кристалл приобретает положительный заряд, а в прилегающем к поверхности слое жидкости, расположенном вблизи поверхности, будут находиться анионы, что схематически представлено на рисунке 100.

Рассмотренные выше соображения о механизме появления заряда на поверхности кристалла имеют большое значение для понимания ме-

ханизма образования заряда у частиц коллоидных растворов. Если в раствор азотнокислого серебра ввести избыточное количество иодистого калия, то возникнут кристаллиты иодистого серебра, на поверхности которых молярная дробь ионов иода будет больше молярной дроби ионов серебра. Кристаллиты заряжены отрицательно и, следовательно, отталкивают друг друга. Электростатическое отталкивание не позволяет соединяться кристаллитам в макрокристаллы, и благодаря броуновскому движению они остаются в жидкости во взвешенном состоянии. Мы получаем отрицательно заряженный золь иодистого серебра.

Если же, наоборот, в раствор иодистого калия ввести избыточное количество азотнокислого серебра, то на поверхности образовавшихся кристаллитов молярная дробь ионов серебра будет больше молярной дроби ионов иода. Кристаллиты заряжены положительно. Мы имеем положительно заряженный золь иодистого серебра.

Наконец, при смешении растворов иодистого калия и азотнокислого серебра одинаковых концентраций образуются кристаллиты, которые имеют одинаковые молярные дроби ионов Ag^+ и I^- на поверхности кристаллитов и, следовательно, не несут никакого электрического заряда. Образовавшийся золь неустойчив, и иодистое серебро выпадает в виде осадка.

В различных случаях адсорбируются поверхностью те ионы, которые имеются и на поверхности кристалла. Однако это правило не является обязательным. Если кристаллические решетки молекул KA и NB одинаковы, то может происходить адсорбция как одного из этих ионов, так и обоих. Так, например, отрицательно заряженный золь иодистого серебра при прибавлении к нему хлористого калия поглощает хлор-ионы, и, следовательно, заряд гранулы повышается. В связи с этим повышается и устойчивость раствора. В этом случае на поверхности кристаллигов иодистого калия адсорбируются хлор-ионы. Если же в отрицательно заряженный золь иодистого серебра ввести азотнокислый калий, то адсорбция NO_3^- -ионов не может иметь места и, кроме того, KNO_3 легко растворим.

Эти факты были установлены Лоттермозером и обобщены Фаянсом и Мукержи.

Дальнейшие работы Кройта показали, что ζ -потенциал многих веществ может быть повышен различными электролитами. Однако стабилизирующее действие оказывают только те вещества, которые могут давать твердые растворы с стабилизируемым веществом. Так, например, иодистое серебро может быть стабилизировано небольшими количествами следующих ионов: J^- , Br^- , Cl^- , CN^- , CNS^- , но не ионами NO_3^- , CO_3^{--} , PO_4^{--} , CrO_4^{--} , OH^- . Это положение было далее подтверждено и на других примерах. Только ионы, имеющие примерно одинаковые размеры с ионами кристалла, могут адсорбироваться последним с образованием двойного электрического слоя и, следовательно, быть потенциал-определяющими ионами.

На примере золя иодистого серебра можно достаточно определенно показать механизм адсорбции потенциал-определяющих ионов. Строение кристаллической решетки иодистого серебра хорошо известно. Строение

двойного электрического слоя частиц иодистого серебра должно быть простейшим. Подбором соответствующих условий можно свести к минимуму процессы старения (укрупнения частиц путем перекристаллизации в золе), затемняющие основные процессы. Золя иодистого серебра и был подвергнут исследованию Кройтом и его сотрудниками (в частности Фервеем).

§ 9. Золи иодистого серебра, изученные Фервеем, подвергались электродиализу непосредственно после приготовления, а затем концентрировались методом электродекантации (электрофоретическое расслоение, промывание и концентрирование) по Паули. Процесс старения этих золей протекает очень медленно; размер частиц золя около 40 *м*. Концентрация ионов иода в золе около 10^{-7} моля на литр. В насыщенном растворе иодистого серебра $[Ag^+] = [J^-] = 10^{-8} \frac{M}{л}$. Но при наличии твердого иодистого серебра всегда должно иметь место соотношение:

$$[Ag^+][J^-] = L = 10^{-16},$$

или

$$- \lg L = pL = 16.$$

Следовательно, концентрация ионов серебра в электродиализованном золе равняется примерно $10^{-9} \frac{M}{л}$. Частицы золя заряжены отрицательно.

Таким образом, жидкость содержит 10^{-9} моля иодистого серебра и $99 \cdot 10^{-9}$ моля иодистого водорода, не адсорбированного поверхностью частиц иодистого серебра. При дальнейшем электродиализе количество иодистого водорода в интермицеллярной жидкости падает. Параллельно с этим происходит постепенное увеличение концентрации ионов серебра в жидкости. Золя коагулирует при $[Ag^+] \sim 10^{-8}$, т. е. когда жидкость (наряду с H^+ - и OH^- - ионами в концентрации 10^{-7}) содержит только ионы Ag^+ и J^- в концентрации, соответствующей насыщенному раствору иодистого серебра. Но заряд поверхности частиц иодистого серебра при этом не делается равным нулю; поверхность попрежнему заряжена отрицательно.

Если исходить из положительного золя иодистого серебра, то он коагулирует, если концентрация иона серебра при электродиализе уменьшается до 10^{-4} .

Опытом было установлено, что иодистое серебро золя оказывается незаряженным, если оно находится в равновесии с раствором, содержащим ионы серебра в концентрации 10^{-6} (соответственно концентрация ионов иода 10^{-10}). Таким образом, только при 10 000-м избытке ионов серебра над ионами иода в растворе оба иона адсорбируются поверхностно в одинаковой мере.

На основании этих данных мы можем составить следующую таблицу, показывающую условия существования золей иодистого серебра.

$[J^-]$	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$[Ag^+]$	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
знак	-	-	-	-	0	+	+	+	+
Заряда	стабильные золи		зона нестабильности				стабильные золи		

Механизм возникновения двойного электрического слоя в случае золь водистого серебра и количественная зависимость была дана Ланге и Бергером.

Пусть имеем равновесие двух фаз: твердого водистого серебра и насыщенного раствора его. Это равновесие характеризуется минимумом свободной энергии. В рассматриваемом случае это условие равновесия не совпадает с условием электронейтральности обеих соприкасающихся фаз. Ввиду большой адсорбируемости иона вода по сравнению с ионом серебра, часть ионов серебра переходит из твердой фазы в раствор, в силу чего поверхность водистого серебра заряжается отрицательно, а прилегающий слой жидкости — положительно. По достижении равновесия устанавливается определенная разность потенциалов между твердым водистым серебром и его насыщенным раствором. Эта разность потенциалов определяется, следовательно, распределением между обеими фазами ионов вода и ионов серебра. Ионы, присущие обеим фазам, в данном случае Ag^+ и J^- ионы и получили название потенциал-определяющих ионов. Величина полного потенциала e дается формулой Нернста:

$$e = e_0 + \frac{RT}{F} \ln [J^-]. \quad (XV)$$

Мы видим, что общее падение потенциала в двойном электрическом слое определяется концентрацией потенциал-определяющих ионов. При некотором значении концентрации J^- ионов потенциал двойного слоя, зависящий от распределения ионов, делается равным нулю. В этой «нулевой точке заряда», однако, остается остаточный потенциал e' , обусловленный ориентацией диполей воды в пограничном слое и другими причинами. Величина e' определяется уравнением:

$$e' = e_0 + \frac{RT}{F} \ln [J^-]_0. \quad (XVI)$$

Находим из этого уравнения e_0 и подставляем его в уравнение (XV), получим:

$$e - e' = \frac{RT}{F} \ln \frac{[J^-]}{[J^-]_0}, \quad (XVII)$$

или вводя:

$$\frac{RT}{F} 2,303 = \xi,$$

находим:

$$e - e' = \xi \lg \frac{[J^-]}{[J^-]_0}. \quad (XVIII)$$

Если положить, что емкость двойного электрического слоя постоянна, то количество адсорбированных вод-ионов должно быть пропорционально величине $e - e'$:

$$a_{J^-} = K(e - e').$$

Отсюда находим:

$$a_{J^-} = K \xi \lg \frac{[J^-]}{[J^-]_0} \quad (XIX)$$

или:

$$a_{J^-} = (-K \xi \lg [J^-]_0) + K \xi \lg [J^-]. \quad (XX)$$

Вводя обозначения двух констант:

$$-K \xi \lg [J^-]_0 = \alpha, \quad K \xi = \beta,$$

получим:

$$a_{J^-} = \alpha + \beta \cdot \lg [J^-], \quad (XXI)$$

т. е. количество адсорбированных ионов иода линейно увеличивается с увеличением $\lg [J^-]$ в растворе.

Фервей вычислил адсорбцию ионов иода электродиализованным золам иодистого серебра по указанному уравнению (расчет приведен на 1 м² поверхности):

$[J^-]$	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰
$-\lg [J^-]$	3	4	5	6	7	8	9	10
a_{J^-}	0,56	0,48	0,40	0,32	0,24	0,16	0,08	0

Уравнение для расчета следующее:

$$a_J = 0,8 + 0,08 \lg [J^-].$$

Адсорбция Ag⁺-ионов не была изучена, но она может быть вычислена из адсорбции J⁻-ионов.

Рассуждая аналогичным образом, мы получим для величины адсорбции ионов серебра выражение:

$$a_{Ag^+} = \alpha_2 + \beta \cdot \lg [Ag^+], \quad (XXII)$$

причем коэффициент β должен быть одинаков в уравнениях (XXI) и (XXII). На примере адсорбции NH₄J и AgNO₃ на AgJ Ланге и Бергер доказали это экспериментально.

Для адсорбции ионов серебра золам иодистого серебра получим следующее выражение:

$$a_{Ag^+} = 0,48 + 0,03 \lg [Ag^+].$$

Мы получим теперь сводную таблицу, показывающую адсорбцию потенциал-определяющих ионов иода и серебра при различных концентрациях их в растворе:

$[J^-]$	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴
$[Ag^+]$	10 ⁻¹³	10 ⁻¹²	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²
a_{J^-}	0,56	0,48	0,40	0,32	0,24	0,16	0,08	0	—	—	—	—
a_{Ag^+}	—	—	—	—	—	—	0	0,08	0,16	0,24	0,32	—
	Стабильные отрицательные золи					Зона нестабильности зоей					Стабильные положительные золи	

§ 10. Итак, общим уравнением адсорбции потенциал-определяющих ионов будет уравнение Ланге и Бергера:

$$a = \alpha + \beta \lg c, \quad (XXIII)$$

или

$$\frac{da}{d \lg c} = \beta.$$

Если потенциал-определяющим ионом является ион гидроксила, то соответствующая зависимость имеет вид

$$a = a + \beta \lg [\text{OH}^-] \quad (\text{XXIV})$$

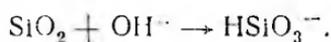
или

$$a = a' + \beta \text{pH}, \quad (\text{XXV})$$

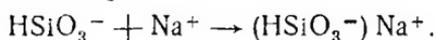
где $a' = a - \beta \cdot 14$.

Так как адсорбция гидроксильных ионов сопровождается эквивалентным поглощением катионов, то уравнение (XXV) передаст адсорбцию щелочей. Брунс показал, что, начиная с $\text{pH} > 8$, силикагель адсорбирует катионы, причем адсорбция катиона в зависимости от pH подчиняется уравнению (XXV).

Механизм этой адсорбции можно представить следующей схемой. На кремнекислоте при $\text{pH} > 8$ имеет место специфическая адсорбция гидроксильных ионов по схеме:



На поверхности частиц кремнекислоты образуется слой отрицательно заряженных ионов HSiO_3^- , притягивающих ионы натрия:



Никольский, Бер и Тенделоо показали, что уравнение (XXV) приложимо и к адсорбции катионов почвами и глинами в зависимости от pH . Впоследствии Гортиков показал, что адсорбция катионов почвами зависит не только от pH раствора, но и от концентрации катионов. Эту зависимость он выразил формулой:

$$a = a + \beta \text{pH} - \gamma pM, \quad (\text{XXVI})$$

где $pM = -\lg \frac{[M^{+n}]_{\text{адс}}}{[M^{+n}]_{\text{раств}}}$ — концентрация катиона. Е. Н. Гапон показал, что $\gamma = \beta/n$, где n — валентность катиона, в силу чего уравнение (XXVI) принимает вид:

$$a = a + \beta \left(\text{pH} - \frac{1}{n} pM \right). \quad (\text{XXVII})$$

Эти данные показывают, что для глин, почв, алюмосиликатов ионы OH^- (и H^+) являются потенциал-определяющими ионами.

Обменная адсорбция

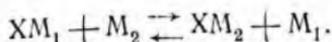
§ 11. В зависимости от того, происходит ли поглощение катионов или анионов, говорят об обменной адсорбции катионов или об обменной адсорбции анионов.

Рассмотрим обменную адсорбцию ионов.

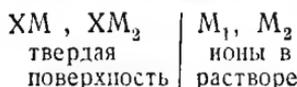
Возьмем поверхность X, целиком насыщенную ионами M_1 . Мы опускаем индексы + или — у M_1 , так же, как и у X, для того чтобы рассмотреть общий случай. Очевидно, что поверхность X несет заряд противоположного знака, чем M_1 .

Приведем поверхность X, целиком насыщенную ионами M_1 , с раствором, содержащим ионы M_2 . Ионы M_2 не могут непосредственно адсорбироваться поверхностью, так как она насыщена ионами M_1 . Но

зато возможен процесс вытеснения иона M_1 ионом M_2 , что можно представить схемой:



Равновесное состояние может быть изображено следующим образом:



Таким образом, состояние равновесия характеризуется строго определенными значениями количеств адсорбируемых ионов M_1 и M_2 и строго определенными равновесными концентрациями тех же ионов в растворе.

Введем обозначения: a_1 — поверхностная концентрация XM_1 , a_2 — поверхностная концентрация XM_2 , c_1 — объемная концентрация M_1 , c_2 — объемная концентрация M_2 .

Тогда по закону действующих масс уравнение обменной адсорбции будет иметь следующий вид:

$$\frac{a_1 c_2}{a_2 c_1} = K_{12}. \quad (\text{XXVIII})$$

Это уравнение можно переписать следующим образом:

$$\frac{a_1}{a_2} = K_{12} \frac{c_1}{c_2}. \quad (\text{XXIX})$$

Уравнение (XXIX) является уравнением изотермы обменной адсорбции. Согласно уравнению изотермы обменной адсорбции, отношение количеств адсорбированных ионов M_1 и M_2 пропорционально отношению равновесных концентраций тех же ионов в растворе. K_{12} носит название константы обменной адсорбции.

Так как при обменной адсорбции очевидно соблюдается закон эквивалентного обмена ионов, то мы можем положить:

$$a_1 + a_2 = S. \quad (\text{XXX})$$

S представляет максимальную адсорбцию адсорбента по отношению к адсорбируемому иону.

Пользуясь уравнением (XXIX), можно дать следующее графическое изображение уравнения обменной адсорбции. Если $c_1 \rightarrow \infty$, то очевидно, что $a_2 \rightarrow 0$, а $a_1 \rightarrow S$; наоборот, если $c_2 \rightarrow \infty$, то $a_1 \rightarrow 0$, а $a_2 \rightarrow S$.

В функции $\frac{c_1}{c_2}$, a_1 и a_2 представляют две симметрические кривые, пересекающиеся при значении $a_1 = a_2$. Из уравнения (XXIX) видно, что

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right) = \frac{1}{K_{12}} = K_{21} \text{ при } a_1 = a_2.$$

Следовательно, опуская перпендикуляр из точки пересечения обеих кривых на ось абсцисс, мы получаем отрезок от начала координат до точки пересечения, численно равной константе обменной адсорбции K_{21} (рис. 101). Это графическое изображение вполне аналогично графиче-

скому изображению уравнения Лангмюра. Можно дать и другое графическое изображение уравнения обменной адсорбции, воспользовавшись соотношением (XXX).

Мы можем подставить в уравнение (XXIX) следующую величину:

$$a_1 = S - a_2,$$

в силу чего уравнение (XXIX) примет следующий вид:

$$\frac{S - a_2}{a_2} = K_{12} \frac{C_1}{C_2}.$$

Деля почленно числитель левой части уравнения и перенося 1 и S вправо, получим:

$$\frac{1}{a_2} = \frac{1}{S} + \frac{K_{12}}{S} \cdot \frac{C_1}{C_2}. \quad (\text{XXXI})$$

Величины, обратные количеству адсорбированных ионов, суть линейные функции от отношения концентрации тех же ионов в растворе.

Нанося на оси абсцисс величины $\frac{C_1}{C_2}$, по оси

ординат $\frac{1}{a_2}$, мы полу-

чаем прямую линию

изотермы обменной ад-

сорбции. Значение от-

резка по оси ординат

при $\frac{C_1}{C_2} = 0$ соответ-

ствует $\frac{1}{S}$. Зная $\frac{1}{S}$, полу-

чим значение констан-

ты обменной адсорбции

K_{12} по формуле:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{K_{12}}{S}.$$

Графически изотерма об-

менной адсорбции представ-

лена на рисунке 102.

Важная особенность этого

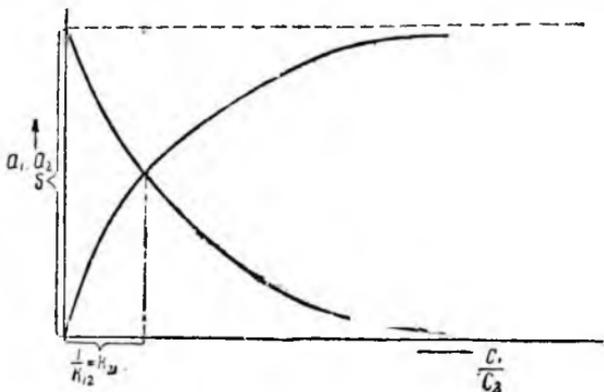


Рис. 101. Графическое изображение изотермы обменной адсорбции.

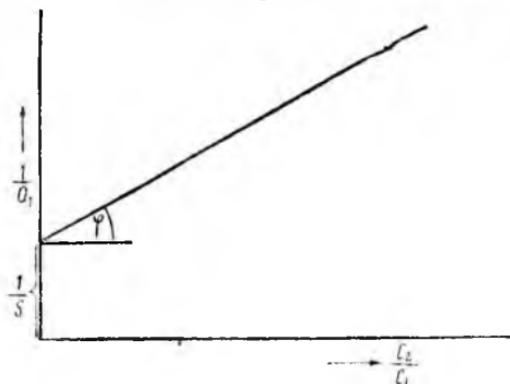


Рис. 102. Графическое изображение изотермы обменной адсорбции.

равновесных концентраций, и, следовательно, задача определения максимальной адсорбции в этом случае может быть разрешена полностью,

не прибегая к полному вытеснению адсорбированного иона и последующему аналитическому определению его.

Уравнение изотермы обменной адсорбции хорошо приложимо к обмену катионов на почвах, глинах, алюмосиликатах и других гетерополярных адсорбентах.

Молекулярная адсорбция

§ 12. При молекулярной адсорбции электролитов катион и анион поглощаются в эквивалентных количествах, так же как и при специфической адсорбции. Однако ионы, адсорбируемые по типу молекулярной адсорбции, не участвуют в образовании двойного электрического слоя.

При молекулярной адсорбции зависимость адсорбированного количества от равновесной концентрации часто выражается своеобразной кривой, трудно поддающейся объяснению. Простейшие случаи молекулярной адсорбции укладываются в уравнение Фрейндлиха.

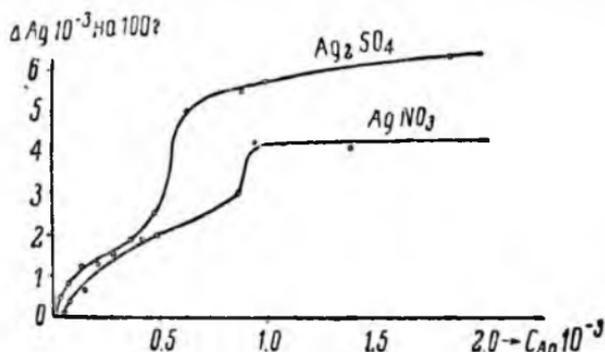


Рис. 103. Молекулярная адсорбция солей на геле.

Очень интересная связь установлена между растворимостью соли и ее адсорбируемостью: чем меньше растворимость соли, тем сильнее она адсорбируется. Кэргин и сотрудники изучили ряд случаев молекулярной адсорбции на SiO_2 и смешанных гелях Al_2O_3 и SiO_2 , Fe_2O_3 и SiO_2 , подвергнутых электродиализу до удаления из жидкости всех электролитов. Гели $Al_2O_3 + SiO_2$ и $Fe_2O_3 + SiO_2$ оказались нейтральными, и адсорбция электролитов на них носит молекулярный характер. На рисунке 103 представлены кривые молекулярной адсорбции Ag_2SO_4 (I) и $AgNO_3$ (II) на геле состава $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Мы видим, что Ag_2SO_4 , как менее растворимая соль, адсорбируется сильнее $AgNO_3$ при одной и той же равновесной концентрации.

Молекулярная адсорбция констатирована и на алюмосиликатах, содержащих обменные металлические катионы. Необходимо отметить, что молекулярная адсорбция на адсорбентах, подобных цеолитам, выражена значительно слабее обменной адсорбции и достигает заметных величин при больших концентрациях электролита.

КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ ПОЛУЧЕНИЕ

Виды дисперсных систем

§ 1. Как среди природных, так и среди искусственно полученных тел огромное большинство является системами, состоящими из нескольких сложных или простых веществ.

Когда одно из веществ является раздробленным и распределенным в виде более или менее мелких частичек внутри другого, имеющего непрерывное строение, то раздробленное вещество называется дисперсной фазой системы, а непрерывное — дисперсионной средой и вся система — дисперсной системой.

Наблюдение и опыт согласно показывают, что как дисперсионная среда, так и дисперсная фаза могут быть в любом агрегатном состоянии, что можно видеть на многочисленных примерах.

§ 2. Различия в физических свойствах обеих фаз могут служить основанием для классификации дисперсных систем. Классификация, получившая общее признание (имеются и другие классификации), предложена Вольфгангом Оствальдом, который классифицирует дисперсные системы по агрегатному состоянию образующих их фаз. Так как состояний три, то возможны девять случаев, но из них исключается один, а именно тот, когда оба компонента газообразны, так как в газах мы всегда имеем молекулярное раздробление.

Обозначая заглавными буквами Г, Ж, Т газообразное, жидкое и твердое состояние дисперсионной среды и соответствующими строчными буквами состояние дисперсной фазы, получаем следующие комбинации:

—	Ж + г	Т + г
Г + ж	Ж + ж	Т + ж
Г + т	Ж + т	Т + т

В таблице 74 приведены названия, если они имеются, и даны примеры этих восьми случаев дисперсных систем.

Эта введенная Во. Оствальдом классификация хотя и охватывает все возможные случаи дисперсных систем, однако не позволяет по месту системы в классификации предвидеть ее устойчивость и некоторые другие свойства.

Дисперсионная среда \ Дисперсная фаза	Г	Ж	Т
Г	—	Туманы	Дым, тонкая пыль
Ж	Пены (мыльная пена, взбитые сливки)	Эмульсии и эмульсоиды (вода — бензол, вода — белок, коллоидий и др.)	Суспензии и суспензоиды (взвеси глины, гидрозоль золота, алкозоль серы и т. п.)
Т	Твердые пены (пемза, пористые тела)	Некоторые минералы с жидкими включениями	Многие минералы и искусственные системы: голубая поваренная соль, природный и искусственный рубин, опалы и пр.

Кристаллоидное и коллоидное состояние веществ

§ 3. Существует ряд веществ, растворимость которых столь мала, что практически ее не приходится принимать во внимание.

В виде таких веществ осаждают соответствующие элементы, когда желают произвести их количественное определение: железо из водных растворов в виде $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ртуть в виде HgS , золото в металлическом состоянии и т. д.

Применяя некоторые особые приемы, можно, однако, те же самые вещества получить в растворенном состоянии, и растворы их на первый взгляд вполне похожи на обычные растворы солей и других веществ, о которых изложено выше. Растворы получаются прозрачные, прекрасно фильтруются через самую плотную фильтровальную бумагу, не оставляя на ней никакого осадка, их можно разбавлять водой, уменьшая концентрацию, можно до известной степени сгущать и т. д.

Некоторые из таких растворов были известны еще в отдаленные времена. О растворе металлического золота имеются записи, относящиеся к середине XVI века, когда этому раствору приписывали лечебные свойства; водные растворы серы, сернистого мышьяка и некоторых других веществ имел в руках Берцелиус в начале XIX века. Эти наблюдения, однако, не останавливали на себе внимания или неправильно истолковывались. Так, например, Велер обнаружил (1839), что при нагревании лимоннокислой соли серебра в струе водорода получается вещество, которое растворяется в воде, образуя красный раствор. Велер считал, что им получено соединение недоокиси серебра, и

это мнение продержалось до 1883 г., когда Кэри Ли показал, что при данных условиях получается раствор именно металлического серебра.

Несмотря на ряд общих признаков всех этих растворов с молекулярными, они по некоторым другим признакам резко от них отличаются.

Главнейшим отличием является их нестойкость. Часто бывает достаточно прибавить к большому объему такого раствора, например к раствору $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, несколько капель электролита, или только нагреть раствор до определенной невысокой температуры (раствор яичного белка — до 60°), как все растворенное вещество выпадает в осадок, чего, как известно, не наблюдается, когда имеют дело с молекулярными растворами.

Эти факты заставляют выделить подобные растворы в особый класс, что и было сделано первоначально Сельми, который назвал их псевдорастворами, а потом Грэмом, который дал им название коллоидных растворов, так как нашел у них свойства, наблюдаемые им впервые у растворов клея (колла-клей).

§ 4. Грэм (1861) первый подверг систематическому исследованию растворы различных веществ на их способность диффузии и проникновения через органические перепонки (пергамент, бычий пузырь и т. п.).

На основании своих исследований Грэм пришел к обобщению, что вещества, способные кристаллизоваться (соли и т. п.), будучи растворены, относительно быстро диффундируют в чистый растворитель и легко проходят через пергамент, свиной пузырь и тому подобные перепонки, если по другую сторону их находится чистая вода, вещества же, не кристаллизующиеся и являющиеся в твердом состоянии аморфными (подобно клею), диффундируют медленно, а через перепонки не проходят.

Поскольку во времена Грэма не знали способов получения в кристаллическом состоянии обычно аморфных веществ и, обратно — получать в аморфном состоянии те, которые, как правило, хорошо кристаллизуются, Грэм считал свойство вещества кристаллизоваться неразрывно связанным с его способностью проникать через перепонки и отсутствие способности к кристаллизации — с отсутствием способности к этому проникновению и со способностью давать растворы особого рода.

Он считал, что существует принципиальная разница между этими двумя классами веществ, объясняемая их интрамолекулярным строением, и что они представляют два особых мира веществ.

Грэм разделил все вещества на коллоиды и кристаллоиды.

§ 5. Эта точка зрения Грэма оставлена, так как в настоящее время экспериментальными работами (Веймарн, Во. Оствальд и др.) установлено, что для всякого обычно кристаллоидного вещества можно подобрать условия, при которых оно дает коллоидный раствор, а, с другой стороны, многие вещества, обычно образующие коллоидные растворы, получены в кристаллическом состоянии, так что оказалось невозможным, основываясь на строении твердого тела, предвидеть, получится ли при его растворении коллоидный или обычный раствор, и каждый раз нужно обращаться к исследованию свойств получаемого раствора.

Ввиду этого неправильно говорить о коллоидном веществе, и можно говорить лишь о коллоидном состоянии вещества.

Уже по факту крайней медленности диффузии, по неспособности проходить через пергамент, который отличается от фильтровальной бумаги лишь размерами пор, можно догадываться, что частицы вещества в состоянии коллоидного раствора очень крупны по сравнению с частицами обыкновенных растворов. Это подтверждается также оптическими исследованиями, а именно изучением рассеяния света в таких растворах, на чем здесь не будем останавливаться, так как этим явлениям посвящена особая глава, где показано, что частички коллоидно-растворенного вещества настолько крупны, что отграничены от жидкости особой поверхностью раздела.

Размер частиц сближает коллоидные растворы с системами, подобными механическим взвесям, например тонкого песка или глины в воде — системами явно гетерогенными, частички которых иногда можно видеть невооруженным глазом и которые всегда видимы в микроскоп. Однако сами частички коллоидно-растворенного вещества в микроскоп ни при каком увеличении не видимы.

Полидисперсность и ее обнаружение

§ 6. В одном и том же коллоидном растворе дисперсная фаза, как правило, состоит из частичек разных размеров и лишь как исключение из частиц одинакового размера. Первые системы называются полидисперсными, вторые — монодисперсными.

Укажем на способы обнаружения полидисперсности.

Известно, что в сопротивляющейся среде более крупные частицы осаждаются быстрее мелких, состоящих из того же вещества. Стокс нашел, что в этом случае скорость осаждения пропорциональна квадрату радиуса частицы, и казалось бы, что благодаря этому разница в размерах частиц коллоидно-растворенного вещества должна легко обнаруживаться. Однако размеры частиц таковы, что осаждение и самых крупных требует большого времени, и правильность осаждения нарушается самыми разнообразными внешними влияниями: сотрясениями, неравномерным нагреванием и пр. Однако если заставить частицы двигаться по определенному направлению, не под влиянием сравнительно малой силы тяжести, а применять более мощное воздействие, то процесс можно ускорить. Это достигается помещением золь в центрофугу. В настоящее время Сведбергом сконструирована особо мощная центрофуга — «ультрацентрофуга», дающая свыше 10 000 оборотов в минуту и в которой исключена возможность дрожаний, температура поддерживается почти на неизменном уровне и т. д. Эта центрофуга дает ускорение, в 100 000 раз превышающее ускорение силы тяжести. При помощи ее можно определить размер частиц. Если центрофугируется монодисперсный золь, то граница раздела между оседающимися частицами и жидкостью резкая, в противном случае она оказывается размытой. Анализируя фотометрически получаемые снимки, можно установить относительное число частиц разной величины.

На основании изложенного можно сделать вывод, что коллоидные растворы являются промежуточным звеном между взвесями и молекулярными растворами, и естественно поставить вопрос, какой размер частиц характерен для коллоидно-растворенных веществ.

Ответ на такой вопрос с неизбежностью будет искусственным и границы — условными. Принимают за частицы коллоидно-дисперсной фазы такие, которые имеют поперечник от 0,1 μ до 1,0 μ ; системы с частицами более крупными относят к продуктам механического раздробления, а с более мелкими — к истинным молекулярным растворам. Эти отношения можно свести в следующую таблицу.

Дисперсные системы

Истинные растворы	Коллоиды	Механические раздробления
0,1 μ — 1,0 μ	1,0 μ — 0,1 μ	0,1 μ и выше

§ 7. Системы с коллоидно-растворенным веществом получили название золей. В зависимости от рода растворителя различают гидрозоли (растворитель — вода), алкозоли, эфирозоли и т. д. То состояние, в котором выделяется коллоидно-растворенное вещество из раствора в искусственных условиях (например пленка коллодия или сгусток желатины, творог) или в природных условиях (клеточная стенка, кремниевая кислота вокруг некоторых гейзеров), получило название геля, или студня. Как и для золей, различают гидрогель, алкогель и т. п.

Системы, где коллоидно-раздробленное тело распределено в воздухе или в другом каком газе (туман, дым), называются аэрозолями. Эти системы получили большое практическое значение в военном деле (дымовые завесы, отравляющие вещества).

Классификация коллоидно-дисперсных систем

§ 8. Выше мы привели классификацию коллоидных систем, данную Во. Оствальдом. Однако имеются и другие классификации, имеющие свои преимущества.

Выше отмечалось, что малая устойчивость является свойством коллоидных систем и что их состояние нарушается прибавлением электролитов, которые вызывают выпадение дисперсной фазы в осадок.

Конечно, нельзя ожидать, что все коллоидные системы в одной мере чувствительны к прибавлению электролитов. Оказывается, что в отношении прочности связи дисперсной фазы со средой, в отношении степени стремления ее удерживаться в растворенном состоянии коллоидные системы можно разбить на две группы, из которых одна отличается легким выделением дисперсной фазы в осадок от прибавления малых количеств электролитов, а другая обнимает системы довольно прочные, для выделения из которых осадка требуются значительные концентрации электролитов.

Для характеристики коллоидов первой группы применяется термин *лиофобные коллоиды*, для характеристики других — *лиофильные*. В частном случае, когда дисперсной средой является вода, говорят о *гидрофобных* и *гидрофильных* коллоидах. Эти термины делаются понятными, если знать, что они производятся от греческих слов *λυω*, что означает «растворяю», *φρῶω* — «имею отвращение» и *φιλῶ* — «люблю».

К лиофобным коллоидам относятся металлические золи, золи сернистых металлов и других солей, а к лиофильным принадлежат золи белковых веществ, клей, крахмал, каучук и некоторые другие. Золи гидратов занимают промежуточное место между лиофильными и лиофобными.

Термины лиофильный и лиофобный являются очень удобными, так как не только дают представление о способности вещества удерживаться в растворе, несмотря на неблагоприятные воздействия, но и о его способности образовывать коллоидный раствор. Гидрофобный золь золота не удается восстановить после того, как золото выпало из него в осадок, ни уменьшением концентрации электролита, вызвавшего выпадение, ни заменой загрязненного растворителя свежим. Все сказанное относится и к золю сернистого мышьяка, и к хлористому серебру, и вообще ко всем лиофобным зольям.

Иные отношения имеем у зольей лиофильных. Когда на заводе клей вываривается из костей, то получается довольно жидкий раствор, твердые же роговидные пластинки, поступающие в продажу, являются результатом выпаривания и высушивания, однако, как известно, из этой твердой пластинки простой обработкой водой можно снова получить раствор клея. Желатина, осажденная из водного раствора, например, спиртом, после удаления последнего снова дает водный раствор.

То же относится к раствору каучука в бензине, к клейстеру и т. п.

Все эти вещества, будучи лиофильными, являются одновременно и обратимыми коллоидами, в противоположность лиофобным, которые, раз выпав в осадок, обратно уже не переходят в раствор по устранении причины, вызвавшей выпадение, почему и называются необратимыми коллоидами.

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Основное деление методов получения коллоидных растворов

§ 9. Из приведенной выше схемы дисперсных систем видно, что к коллоидным системам можно прийти двумя путями: или раздроблением более грубых систем или второй путь — созданием условий, при которых простые молекулы соединяются в более крупные частицы, не переходя, однако, определенного предела укрупнения. Первый метод носит название дисперсионного, второй — конденсационного.

А. ДИСПЕРСИОННЫЙ МЕТОД

Механическое диспергирование

§ 10. Механическое диспергирование до самого последнего времени не имело сколько-нибудь широкого практического применения. Как на пример этого приема можно указать на растирание в ступке различных веществ. Слабая сторона этого приема заключается в том, что продукт получается неоднородный и наряду с весьма мелкими частицами полу-

чаются и крупные. Кроме того, производимое пестиком давление может обратно соединять мелкие частицы, как бы спрессовывая их в более крупные агрегаты. Для устранения последнего Веймарном было предложено (1908) примешивать к измельчаемому телу какие-нибудь индифферентные вещества. Если подобрать вещества так, что подмешанное дает с растворителем молекулярный раствор, то измельчаемое удается получить в коллоидном растворе.

§ 11. В настоящее время механическое диспергирование получило широкое распространение благодаря изобретению Плаусоном «коллоидной мельницы». Одна из конструкций мельницы представляет цилиндр, внутри которого с очень большой скоростью вращается вал, на котором насажено шесть колец с четырьмя лопастями каждое. Лопасти проходят между прочными зубцами, неподвижно укрепленными в цилиндре. В цилиндр через особое отверстие загружают относительно грубо раздробленное вещество с подходящей жидкостью. Грубая взвесь, с огромной быстротой увлекаемая лопастями, ударяется о зубцы и подвергается колоссальной силы механическому воздействию в промежутках между неподвижными зубцами и крутящимися лопастями, в результате чего дробится до размера коллоидных частиц.

Коллоидные мельницы применяются для диспергирования минеральных красок, смазочных материалов (графита), различных пищевых веществ, фармацевтических препаратов (сера) и т. п.

Химическое диспергирование

§ 12. Химические методы диспергирования также имеют широкое применение.

К числу таких методов относится обработка твердых органических коллоидов чистым растворителем или с добавлением подходящего реактива.

Органические коллоиды имеют колоссальное значение. Они составляют материал, из которого построены все живые организмы. Достаточно сказать, что сюда относятся крахмал и все белки. Имеется также немало искусственных органических коллоидов, исходными продуктами для приготовления которых служит организованная материя (коллоидий и др.).

Животные и растительные клеящие вещества и смолы — желатина, гуммиарабик, даммар, каучук, искусственный шелк — принадлежат к органическим коллоидам.

Для диспергирования некоторые из этих веществ достаточно привести в соприкосновение с растворителем. Так, например, гуммиарабик постепенно растворяется в воде при простом обливании; другие, как желатина, агар-агар, для перехода в раствор требуют нагревания. Некоторые белки переходят в раствор только в присутствии солей.

В истории коллоидной химии органические коллоиды играли большую роль и в качестве объектов исследования и в качестве вспомогательного материала для исследования, так как полупроницаемые органические перепонки — пергамент, пузырь, коллоидная пленка — являются коллоидальными веществами.

Пептизация

§ 13. К химическим методам диспергирования принадлежит также метод пептизации, состоящий в обработке коллоидного осадка специфическим реактивом, когда не происходит химической реакции в узком смысле этого слова, так как вещества на первый взгляд взаимодействуют не по закону Дальтона в простых кратных отношениях, а более сложно. Явление пептизации в дальнейшем будет освещено более подробно, здесь же можно ограничиться примерами, которые дадут представление об этом явлении.

В аналитической практике, осадив гидрат окиси железа, его промывают водой. Оказывается, если вместо чистой воды наливать на фильтр слабый раствор хлорного железа, то наблюдается такое явление: раствор сквозь осадок гидрата окиси проходит несколько более бедным железом, чем наливается; после повторных наливаний замечается, что сквозь фильтр начинает проходить и осадок в виде коллоидного раствора, и, наконец, его вовсе не остается на фильтре. Другой пример: если в течение 5 часов действовать при кипячении раствором едкого калия в количестве одной грамм-молекулы на оловянную кислоту, взятую в количестве до 100 молей SnO_2 , то вся оловянная кислота переходит в золь.

В этих случаях говорят, что хлорное железо пептизирует гидрат окиси железа или едкий калий пептизирует оловянную кислоту.

Как видно из приведенных примеров, количество КОН, переводящего в раствор оловянную кислоту, много (в 200 раз) меньше, чем требуется для образования оловянноокислого калия и даже кислой соли, а между тем растворение происходит. Что же касается взаимодействия гидрата окиси железа и хлорного железа, также ведущего к растворению гидрата, то объяснения этого явления, исходя из законов обычных химических реакций, вообще невозможно дать. Свое объяснение оно получит после рассмотрения электрических свойств коллоидов и адсорбции.

В. КОНДЕНСАЦИОННЫЙ МЕТОД

Электрический метод Брэдига

§ 14. В 1898 г. Брэдиг предложил чрезвычайно простой и изящный электрический метод получения коллоидных растворов металлов.

Для получения гидрозольа, например платины, по Брэдигу, нужно получить под водой вольтовую дугу между платиновыми электродами. При проскакивании электрической искры электроды распыляются, и в воде образуется золь металла. С первого взгляда метод должен быть отнесен к дисперсионным, однако более глубокое изучение показало, что это не так. При проскакивании искры металл дает пары молекулярного раздробления, более же крупные частицы размера, характерного для коллоидных растворов, получают за счет конденсации паров, так что метод должен быть отнесен к конденсационным.

На рисунке 104 изображена установка Брэдига, понятная из рассмотренного чертежа. Одним из затруднений в получении зольей является создание оптимального расстояния между электродами, для достижения чего

в более усовершенствованных приборах один из электродов делается подвижным и придвигается к неподвижному микровинтом.

По методу Брэдига электрического распыления электродов под водой хорошо получаются золи только благородных металлов — золота, серебра, платины и т. п., при распылении же алюминия, железа и других неблагородных получают золи окисей этих металлов.

Сведберг в высокой степени усовершенствовал метод Брэдига и достиг получения зелей не только таких металлов, как цинк, алюминий

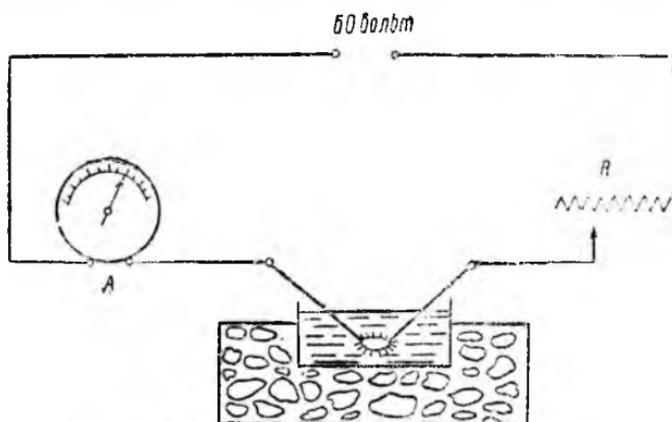


Рис. 104. Установка Брэдига.

и т. п., но даже щелочных металлов, конечно, в индифферентных растворителях, например в бензоле.

Рогинский и Шальников разработали метод получения зелей, основанный на конденсации паров в вакууме на поверхности, охлажденной жидким воздухом. Взбалтыванием высокодисперсного порошка с жидкостью можно получить золи.

Конденсация молекулярно-раздробленных веществ

§ 15. Наиболее часто применяемым методом получения зелей является метод обработки молекулярных и ионных растворов.

В этом методе мы имеем большое разнообразие приемов работы с использованием различных физических и химических свойств соединений, из которых получаются золи. Эти приемы можно разбить на следующие виды:

1. Создание пересыщения.
2. Восстановление.
3. Окисление.
4. Диссоциация.
5. Двойное разложение.

Метод создания пересыщения

§ 16. Пересыщение может быть с удобством создано двумя способами: охлаждением и изменением состава растворителя. Первым способом, например можно получить гидрозоль бензола, если насыщенный

при температуре кипения водный раствор бензола подвергнуть быстрому и сильному охлаждению льдом. Охлаждая жидким воздухом спиртовой раствор серы, также получают алкозоль серы.

Второй способ получения золь (изменение растворителя) является одним из распространенных в лабораторной практике и технически очень просто осуществимым. Хорошо известно, что при вливании одеколona в воду получается муть. Эта мутная система представляет золь эфирных масел, которые хорошо растворяются в крепком спирте, но плохо в разбавленном. Таким же приемом получают золи мастики, канифоли, селена, серы и других веществ.

Метод окисления — восстановления

§ 17. При получении золь химическими методами — окислением, восстановлением и т. д. — необходимо соблюдать ряд условий. Процесс образования золь из молекулярного раствора сводится к тому, что молекулы вещества образуют агрегаты, а регулировка этого процесса — к недопущению образования слишком крупных агрегатов во избежание появления осадка. Главными способами регулирования являются создание соответствующих температурных условий и подбор подходящих концентраций.

Процессы восстановления в первую очередь применимы для получения золь благородных металлов. В научной литературе впервые встречаем описание приготовления золь золота в опубликованной в 1857 г. работе Фарадея.

Фарадей восстанавливал хлорное золото в водном растворе эфирным раствором фосфора; фосфор при этом окисляется в фосфорную кислоту. Кроме фосфора, можно применять самые разнообразные восстановители.

Для понимания коллоидных процессов важно отметить один факт, а именно, что при самом незначительном отклонении от выработанного способа приготовленный золь получает другие качества. Одним из хорошо наблюдаемых свойств золь является его окраска. Высокодисперсный золь золота имеет яркокрасный цвет; при отклонении исходных растворов от стандартной концентрации или температуры от определенной нормы золь получают другого цвета — малинового, фиолетового, синего, а это указывает, что частички получились другого размера. Оказывается, что даже материал посуды иногда оказывает влияние на результат реакции.

Второй факт, который также важно отметить, состоит в том, что приготовленный золь не мгновенно, а постепенно приобретает свой окончательный цвет. Это показывает, что образование коллоидных частиц в отличие от ионных реакций протекает с измеримыми скоростями.

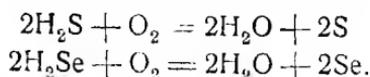
Зигмонди разработал метод получения золь золота с определенной величиной частиц методом восстановления формальдегидом.

Золь, получаемый этим способом, имеет яркокрасный цвет, и частицы в главной массе достигают размера 10 μ .

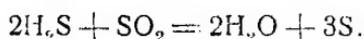
Золь серебра может быть также получен методом восстановления, причем восстановителями могут служить различные вещества. Металлический золь получается при пропускании тока водорода через золь AgOH , при действии гидрохинона на раствор ляписа и другими способами. Об одном из способов, открытом Велером, упоминалось выше.

При получении золей серебра замечается влияние материала сосуда на результаты восстановления. Так, например, считается установленным, что при получении золя металлического серебра из золя гидрата окиси в кварцевых сосудах получаются более высокодисперсные золи, чем в сосуде из ионского стекла. Методом восстановления получены также золи металлов платиновой группы, ртути, меди, селена, теллура и др.

Метод окисления применяется главным образом и для получения золей серы и селена действием кислорода на сернистый и селенистый водород:



Золь серы получается также при действии на сероводород сернистым газом:

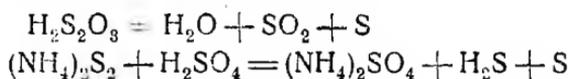


Последний пример с таким же правом можно отнести и к методам восстановления, так как треть коллоидной серы происходит благодаря восстановлению сернистого газа.

Окисление сероводорода кислородом хорошо известно всякому аналитику и давно останавливало на себе внимание. О нем говорил еще Шееле (1770), а предшественник Грэма—Сельми уверенно причисляет получаемый этим путем мутный раствор к коллоидным (к псевдоразторам).

Метод разложения

§ 18. К этому методу относится получение золя серы разложением тиосульфатов и полисульфидов:



Интересный случай разложения наблюдается при воздействии лучами радия или катодными на многие вещества. Если, например, поваренную соль подвергнуть действию радия, то возникает голубое окрашивание кристаллов. Подобного цвета поваренную соль встречают в природе, и исследования показали, что голубая окраска зависит от распределенного в кристаллической среде металлического натрия.

Метод реакции двойного обмена

§ 19. Метод двойного разложения или обмена дает возможность получения особенно большого количества разнообразных золей. Здесь можно различать следующие случаи:

- 1) Образование золей посредством:
 - а) гидролиза,
 - б) осаждения щелочами и солями слабых кислот,
 - в) разложения солей кислотами.
- 2) Образование золей сульфидов:
 - а) осаждением сероводородом,
 - б) разложением сульфосолей.

3) Образование зелей труднорастворимых солей путем взаимодействия легкорастворимых.

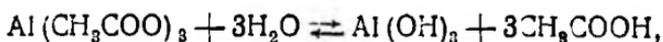
Последнее относится к получению зелей галоидных солей, сульфатов, фосфатов, железозинкородистых и др.

Не представляется необходимым давать примеры всех перечисленных случаев, и достаточно будет остановиться на наиболее хорошо изученных, которые послужили к развитию учения о коллоидах.

§ 20. Гидролиз применяется для приготовления зелей гидратов окисей многих металлов и металлоидов. Гидролиз имеет место при любой температуре и любой концентрации (реакция водного раствора, например хлорного железа, уже на холоду кислая), но при условиях, увеличивающих основную массу воды и степень ее диссоциации, он происходит быстрее и полнее. Это увеличение достигается или понижением концентрации соли или повышением температуры, так как при этом диссоциация воды увеличивается особенно быстро.

На практике стремятся осуществить оба условия одновременно: и малую концентрацию и нагревание. Нагревают 200 см³ дистиллированной воды до кипения и маленькими порциями приливают к ней 20—25 см³ приготовленного на холоду 2% раствора хлорного железа. Вся жидкость быстро принимает интенсивно красный цвет, характерный для гидрата окиси железа, но остается прозрачной — ни хлопьев, ни муги не замечается. Если дать раствору остыть, то окраска бледнеет, так как некоторая часть гидрата окиси вследствие уменьшения (с понижением температуры) диссоциации воды обратно переходит в хлорное железо, где железо находится в ионном состоянии. Чтобы предотвратить обратную реакцию, горячий еще раствор подвергают диализу, выводящему образовавшуюся кислоту. При упореблении концентрированных растворов хлорного железа большая часть гидрата выпадает в осадок.

Еще более простым приемом можно приготовить золь гидрата окиси алюминия, исходя из его уксуснокислой соли. Для этого достаточно 0,5% раствор соли нагревать в чашке на водяной бане, время от времени подливая в чашку воды. Здесь также имеет место гидролиз:



гидрат алюминия остается в виде золь, образующаяся же уксусная кислота при нагревании испаряется.

Действие кислотами применяется для получения коллоидных растворов веществ, имеющих характер слабых кислот. Наиболее часто приходится иметь дело с золем кремнекислоты, образующейся при обработке разбавленных растворов кремнекислого натрия соляной кислотой.

§ 21. Образование зелей сернистыми металлами известно около ста лет. Еще Берцелиус (1844) наблюдал, что при пропускании сероводорода в раствор мышьяковистой кислоты вместо осадка сернистого мышьяка образуется желтый раствор.

Золи сернистых соединений образуются многими металлами; мышьяком, сурьмой, никелем, ртутью, медью, серебром и т. д.; причем можно получить не только гидрозоль, но и различные органозоль — алкозоль, эфиросоль и др. (Лоттермосер).

§ 22. Остается рассмотреть примеры зольей труднорастворимых солей, образуемых из соответствующих легкорастворимых. Об одном таком золе уже упоминалось выше, а именно о золе железистосинеродистой меди. Берлинская лазурь также может быть получена в состоянии золя.

Для получения берут 0,1 г желтой кровяной соли на литр и приливают свежеприготовленный слабый раствор хлорного железа в таком количестве, чтобы заведомо осталось немного свободной желтой соли.

Золь получается стойкий, чисто синего цвета. Такой же золь можно получить, исходя из насыщенных растворов. Если к 25 см³ насыщенного раствора (около 20%) желтой кровяной соли прибавлять по каплям при постоянном помешивании 5 см³ насыщенного же (около 57%) раствора хлорного железа, то получается почти твердая паста, не выливающаяся из сосуда. Золь получают при разбалтывании в воде небольшого количества этой пасты.

Исходя из растворов средних концентраций (полунормальных или нормальных), золя получить не удастся, а сразу выпадает синий осадок берлинской лазури.

Возможность получения зольей, исходя из крайних концентраций реагирующих веществ (или очень разбавленных или очень концентрированных), отмеченная для золя берлинской лазури, по исследованиям Веймарна, представляется и для всех зольей.

Веймарн формулировал положение, что степень дисперсности осадков, получаемых при реакциях осаждения, изменяется вместе с концентрациями так, что при крайних концентрациях получаются продукты в наиболее высокодисперсном состоянии, способные образовывать золи, при средних же концентрациях степень дисперсности невелика, и раздробление получается грубым.

Это положение становится понятным из следующих соображений. Когда сливаются крайне разбавленные растворы, то вновь образовавшиеся молекулы оказываются отстоящими друг от друга на значительном расстоянии, вероятность образования большого агрегата ничтожна и частицы вырастают лишь до размера, характерного для зольей. Если же сливаются вместе растворы концентрированные, то большие агрегаты не могут образоваться по той причине, что сразу возникает такое огромное количество центров роста, что для их укрупнения нехватает материала. Таким образом, два противоположных приема приводят к одному и тому же результату.

Диализ и электродиализ

§ 23. Из приведенных выше уравнений реакций получения коллоидных растворов видно, что наряду с веществом, имеющим коллоидную степень раздробления, получают еще и другие молекулярно- и ионно-раздробленные. Так, при получении золя коллоидного золота образуются поташ и муравьино-кислый калий (метод Зигмонди) или соляная и фосфорная кислота (метод Фарадея), при получении берлинской лазури образуется хлористый калий и т. д.

Ясно, что при исследовании свойств коллоидно-растворенного вещества свойства примесей будут проявлять себя, и результат окажется неопределенным.

Величайшая заслуга Грэма состоит в том, что он разработал метод очистки зелей от кристаллоидных примесей, чем дал возможность исследования коллоидов. Этот метод, непрерывно технически совершенствующийся, в идее остается прежним грэмовским методом и основывается на установленной Грэмом способности кристаллоидов в отличие от коллоидов проходить через перегородки.

§ 24. Прибор, которым пользовался Грэм, называется диализатором (разделитель) и представляет невысокий цилиндр из того или другого водонепроницаемого материала (стекла, рога; о рога и каучука и т. п.), открытый с обоих концов.

Одно из оснований цилиндра затягивается животным пузырем или пергаментом и крепко привязывается к цилиндру, так что получается сосуд вроде кристаллизатора, но с дном из материала, пропускающего растворенные кристаллоиды. Внутри полученного сосуда наливают очи-

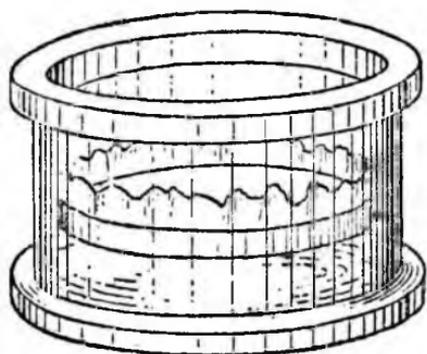


Рис. 105. Диализатор по Грэму.



Рис. 106. Диализатор проточный.

щаемый от примесей коллоидный раствор и весь сосуд погружают в другой большой сосуд с чистым растворителем, в который через перепонку и диффундируют кристаллоидные примеси. Диализ в таком приборе требует очень много растворителя и часто продолжается целые недели и месяцы. Причина медленности процесса заключается в том, что для того, чтобы пройти через перепонку во внешнюю жидкость, молекула кристаллоида должна из внутренних частей коллоидного раствора продиффундировать до перепонки, что совершается медленно, так как скорость диффузии вообще мала. Другая причина медленности очистки заключается в обратном проникновении молекул и ионов кристаллоидов из внешнего сосуда внутрь диализатора, так как, и этого нельзя забывать, они могут двигаться в обе стороны. Скорость обратной диффузии растет по мере возрастания концентрации кристаллоида во внешнем сосуде, так что темп убывания примесей в диализаторе по мере хода диализа замедляется все сильнее и сильнее. Скорость диализа может иметь максимальное значение лишь в первый момент соприкосновения перепонки с растворителем, находящимся во внешнем сосуде, пока в него еще не проникли примеси из диализатора. Ввиду этого стремятся построить диализатор с проточной водой (или другим рас-

творителем). В настоящее время построены различной более или менее сложной конструкции диализаторы, оmyаемые проточной жидкостью. Конструкторы стремятся увеличить относительную поверхность перепонки и снабжают внутренние сосуды мешалками, помогающими кристаллоидам достигать перепонки. Устройство наиболее простых диализаторов представлено на рисунках 105 и 106.

Для более быстрой и полной очистки коллоидов от электролитов применяют так называемый электродиализ. Это — диализ, соединенный с электролизом. Для его осуществления сосуд перегораживают двумя мембранами, между которыми помещают очищенный коллоид, а за ним электроды. При замыкании тока ионы беспрепятственно проходят сквозь мембрану, а коллоид остается.

К этому типу диализаторов принадлежит прибор Маттсона для электродиализа почв. Прибор состоит из двух прямоугольных B_1 и B_2 и трех U-образных пластин из мягкого каучука C_1 , C_2 и D , удерживаемых друг около друга в положении, представленном на рисунке 107, двумя U-образными железными пластинками A_1 и A_2 . Железные пластины скрепляются между собой и с каучуковыми при помощи железных болтов, пропущенных в сквозные отверстия.

Между пластинами C_1 и D и C_2 и D закрепляются листы пергамента.

В образовавшуюся ячейку с пергаментными стенками закладывается почва, а во внешние камеры, соответствующие пластинам C_1 и C_2 , помещаются электроды.

Электродиализом удается настолько быстро очистить различные вещества от электролитов, что этот прием имеет не только лабораторное, но и техническое значение.

Электродиализ предложен для очистки сахарного сиропа от электролитов перед кристаллизацией сахара; электродиализом очищают некоторые фармацевтические препараты; он применяется и для высокой очистки желатины, которая идет на изготовление эмульсий для полвки фотографических пластинок и т. д.

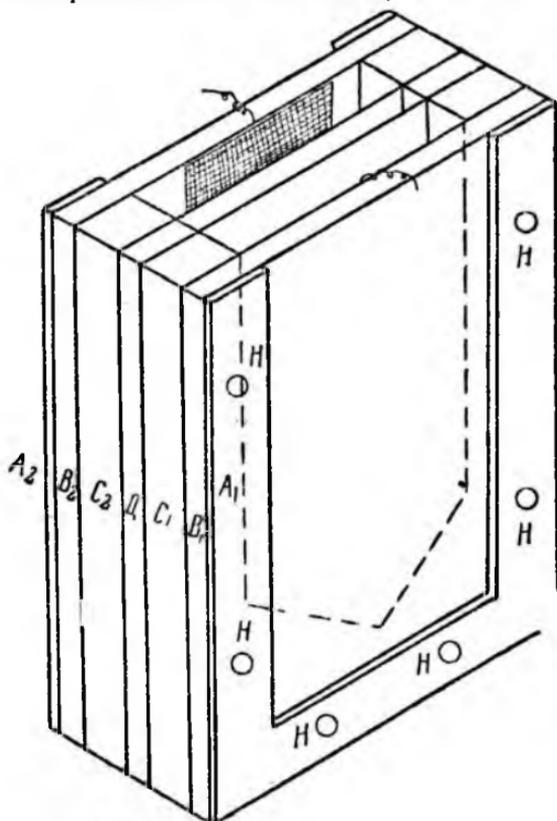


Рис. 107. Электродиализатор Маттсона.

Ультрафильтрация

§ 25. Мембраны из коллодия могут служить и для фильтрования коллоидных растворов (или ультрафильтрации).

Ультрафильтры готовятся пропитыванием фильтровальной бумаги коллодием. Меняя концентрацию коллодия, можно приготовить ультрафильтры различной пористости (размеры пор ультрафильтров 1—3 μ). При ультрафильтрации коллоидные частицы остаются на фильтре, а в фильтрат переходит растворитель, содержащий электролиты.

Для ускорения ультрафильтрацию проводят под давлением. Для работы под давлением обычные бумажные ультрафильтры непригодны. Тогда мембрану из коллодия осаждают на пористых фарфоровых сосудах.

Пользуясь ультрафильтрацией, можно отделить коллоидно-дисперсную фазу от жидкости, разделить полидисперсную систему на отдельные фракции. Ультрафильтрация находит себе большое применение и в других областях знания, например в биологии.

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Осмотическое давление в дисперсных системах

§ 1. Молекулярно-кинетические представления могут быть перенесены и на системы, состоящие из жидкостей и взвешенных в них частиц. Такие системы относятся к дисперсным системам. Взвешенная частица представляет собой агрегат молекул, но ее поведение как целого аналогично поведению отдельной молекулы. Удобно подобные частицы назвать макромолекулами. С молекулярно-кинетической точки зрения мы должны приписать макромолекуле такую же среднюю кинетическую энергию, как и молекуле газа или молекуле растворенного вещества. Следовательно, средняя кинетическая энергия макромолекулы будет равняться:

$$E = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N} \cdot T.$$

Поэтому с молекулярно-кинетической точки зрения жидкости, содержащие взвешенные частицы, должны обладать тем же осмотическим давлением, что и обычные растворы при условии одинакового числа частиц в единице объема.

Осмотическое давление P в подобных дисперсных системах со взвешенными частицами должно равняться:

$$P = RT \cdot \frac{n}{N}, \quad (1)$$

где n — число макромолекул в литре раствора, N — число Авогадро. Это уравнение получается из закона Вант-Гоффа

$$P = RTc,$$

заменой в последнем c — числа молей в литре — величиной $\frac{n}{N}$.

Если производить измерения осмотического давления в дисперсных системах обычными методами, рассмотренными в главе о разбавленных растворах, то мы встречаемся с рядом серьезных препятствий вследствие необычайно малой величины осмотического давления. Малая величина осмотического давления в дисперсных системах, выражаемая величинами порядка нескольких миллиметров водяного столба, обусловлена низким значением концентрации. Даже в тех случаях, где осмотическое давление имеет достаточную величину, чтобы быть измеренным, все же можно сильно сомневаться в правильности этой величины для коллоидных

растворов, так как незначительная примесь веществ, задержанных коллоидными частицами при их образовании, может обусловить наблюдаемую величину осмотического давления. Однако существуют другие методы для проверки молекулярно-кинетических представлений в области дисперсных систем.

Приписывая макромолекуле среднюю кинетическую энергию, равную средней кинетической энергии молекулы газа при той же температуре, мы должны при этом наложить следующие условия, при которых данное предположение будет справедливым. Макромолекулы должны иметь возможность свободно передвигаться, размеры их должны быть малы по сравнению со средними расстояниями между ними и они не должны взаимно притягиваться. Эти условия выполняются в дисперсных системах, состоящих из жидкостей и взвешенных в них твердых или жидких частиц при незначительных значениях концентраций $\frac{n}{N}$. Величина такой макромолекулы незначительна, но должна быть достаточна для наблюдения ее под микроскопом или ультрамикроскопом.

Применение гипсометрической формулы Лапласа к взвешенным частицам

§ 2. Рассмотрим жидкость, в которой взвешены макромолекулы, причем удельный вес вещества макромолекулы больше удельного веса жидкости. Под действием силы тяжести макромолекулы будут оседать на дно. Однако вследствие того, что макромолекулы обладают определенным значением средней кинетической энергии, полное оседание их на дно невозможно. Наоборот, можно ожидать, что макромолекулы будут встречаться на любом расстоянии от дна, хотя, конечно, на больших высотах их будет меньше, чем на малых. Распределение макромолекул в зависимости от высоты очевидно должно подчиняться гипсометрической формуле Лапласа.

Зависимость между давлением газа p_0 на уровне моря и давлением газа p на высоте h дается формулой Лапласа:

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Mg}{RT} \cdot h, \quad (II)$$

где g — ускорение силы тяжести.

Так как давление газа пропорционально числу молекул, заключенных в единице объема, то это уравнение можно переписать так:

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{Mg}{RT} \cdot h. \quad (III)$$

Вводя в уравнение (III) массу отдельной молекулы $m = \frac{M}{N}$, получим:

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{Nm}{RT} \cdot mgh. \quad (IV)$$

Представляя молекулу в виде шарика, радиус которого r , а плотность d , мы получим:

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 d.$$

Подставляя это значение m в уравнение (IV), находим:

$$\frac{RT}{N} \ln \frac{n_0}{n} = \frac{4}{3} \pi r^3 dgh. \quad (V)$$

Это уравнение может быть применено, например, к дисперсной системе, представляющей жидкость, в которой взвешены частицы: тогда необходимо поставить в уравнение (V) вместо d разность $d - \delta$, где δ — плотность жидкости, так как, по закону Архимеда, частица теряет в весе столько, сколько весит вытесненная ею жидкость. Подставляя это выражение в уравнение (V), получим:

$$\frac{RT}{N} \ln \frac{n_0}{n} = \frac{4}{3} \pi r^3 (d - \delta) gh. \quad (VI)$$

Это уравнение может быть использовано для определения числа Авогадро, так как все остальные величины сравнительно легко могут быть определены из опыта.

Впервые Перрен проверил приложимость гипсометрической формулы к дисперсным системам со взвешенными частицами. Перрен работал с эмульсиями гуммигута и мастики в воде. Путем фракционированного центрофугирования был получен ряд эмульсий, в которых шарообразные частицы, видимые под микроскопом, имели приблизительно одинаковые размеры. Радиус и удельный вес частиц были определены несколькими методами, как прямыми так и косвенными. Схема опыта изображена на рисунке 108.

В кюветке помещена исследуемая эмульсия. Микроскоп позволяет наблюдать только весьма тонкий слой жидкости порядка нескольких микронов. Передвигая тубус микроскопа посредством микрометрического винта, можно наблюдать все большие и большие глубины. Подсчитывая число частиц на разных глубинах и подставляя полученные величины в уравнение (VI), можно определить число Авогадро или, зная это число, теоретически рассчитать распределение частиц в зависимости от высоты.

В нижеприведенной таблице приведены результаты одного из опытов Перрена над эмульсией гуммигута. Количество частиц отмечалось с высоты, где оно равнялось 100. Радиус частицы равнялся 0,14 микрона. Масса частиц в опытах Перрена колебалась между $4,5 \cdot 10^{-12}$ г и $7,1 \cdot 10^{-12}$ г, что соответствует молярному весу около 10^{10} . Вычисление произведено по уравнению (VI) при $N = 6,06 \cdot 10^{23}$.

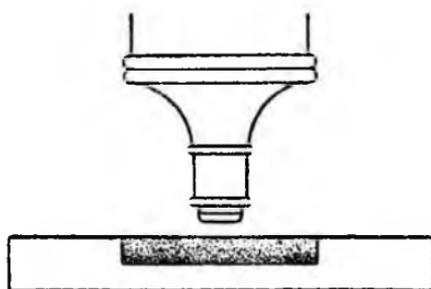


Рис. 108. Схема опыта Пёррена.

Таблица 75

h (в μ)	n наблюдаемое	n вычисленное
105	100	—
80	116	119
55	146	142
30	170	169
5	200	201

Получается хорошее совпадение между вычисленными и наблюдаемыми величинами. Однако недостатком этих наблюдений является то, что они велись в незначительном интервале глубин.

Эти опыты показывают, что макромолекула ведет себя, как обычная газовая молекула. Из серии подобных опытов Перрен смог определить численное значение постоянной Авогадро. Для числа N им получены значения, лежащие между $5,7 \cdot 10^{23}$ и $9,4 \cdot 10^{23}$. В качестве окончательного значения он дает величину, равную $6,8 \cdot 10^{23}$. Впоследствии более точные опыты других авторов приводят к значению, совпадающему с $6,06 \cdot 10^{23}$, каковое в настоящее время после опытов Милликена и принимается.

Броуновское движение

§ 3. В предыдущем параграфе рассмотрены опыты по изменению числа частиц с высотой. Если производить наблюдение за одной частицей, то мы увидим, что она не находится в покое. Частица то поднимается вверх, то опускается таким образом, что на больших высотах она бывает реже и держится там более короткое время, чем на глубине.

Движение отдельной частицы было открыто ботаником Броуном (1826). Наблюдая под микроскопом взвешенные частички растительной пыльцы, Броун заметил, что многие из этих частичек находятся в состоянии непрерывного движения. Это явление было наблюдено Броуном и на целом ряде других мелких частичек как неорганического, так и органического происхождения. О причинах этого явления Броун не высказал никаких предположений, хотя и показал, что это движение не обусловлено взаимным притяжением и отталкиванием частиц, действием капиллярных сил, движением токов жидкости, выделением пузырьков воздуха, случайными состояниями жидкости и т. д.

Многочисленные исследования ряда ученых, начиная с середины XIX в., показали, что броуновское движение не может быть объяснено колебаниями температуры или света, что оно не зависит от химической природы частиц и определяется следующими тремя факторами: размерами частицы, вязкостью жидкости и температурой. Время не имеет значения, так как броуновское движение не затухает со временем, следовательно, является вечным. Далее для броуновского движения характерным является его хаотичность: частицы движутся совершенно беспорядочно и по любым направлениям.

Теория броуновского движения была дана Эйнштейном (1906) и Смолуховским (1906) на основании молекулярно-кинетических представлений.

Взвешенная частица обладает запасом средней кинетической энергии, равной $\frac{3}{2} \frac{R}{N} T$. Вычислим при 0°C среднюю арифметическую скорость макромолекулы с молярным весом около 10^{10} . Тогда

$$q = 0,92; \quad u = 0,92 \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 0,92 \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 273}{10^{10}}} = 2,4 \frac{\text{см}}{\text{сек}}.$$

Величина же пройденного пути составляет несколько тысячных миллиметра. Плавая в жидкости, частица испытывает многочисленные столкновения с молекулами жидкости. Так как взвешенная частица имеет большие размеры по сравнению с размерами молекул жидкости, то удары молекул жидкости о частицу не будут уравновешены. Если бы удары молекул жидкости о частицу компенсировались, то частица была бы неподвижной. Явление броуновского движения показывает, что удары молекул жидкости о частицу не вполне компенсируются, и это вызывает изменение направления движения частицы. Таким образом, частица проделывает сложный зигзагообразный путь, составленный из прямолинейных отрезков, что объясняет различия между скоростью и действительным перемещением частицы.

Теория броуновского движения носит статистический характер, так как обычные понятия траектории и скорости здесь неприменимы. Если производить наблюдение отдельной частицы, находящейся в броуновском движении, и отмечать ее на плоскости через некоторые постоянные промежутки времени (например 30 секунд), то, соединяя точки прямыми линиями, мы получим картину смещений (рис. 109). Положение частицы между двумя моментами наблюдения не фиксировалось. Конечно, наблюдаемые таким образом смещения не соответствуют истинной траектории частицы, и смещение в единицу времени не может служить мерой ее скорости. Между двумя наблюдениями траектория частицы представляет собой сложный зигзаг из весьма малых прямолинейных отрезков. Полученные смещения представляют собой проекции перемещения частицы между двумя моментами наблюдения на горизонтальную плоскость.

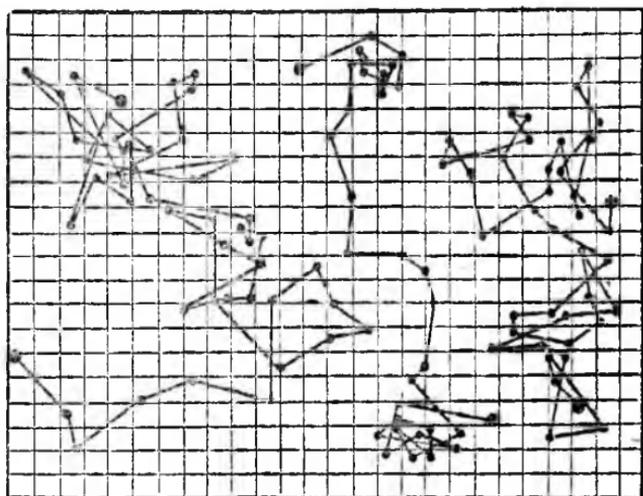


Рис. 109. Смещение коллоидных частиц при броуновском движении.

Если в интервале наблюдения между моментом t_1 и моментом $t_2 = t_1 + \Delta t$ частица испытала перемещение s , то проекция этого перемещения на горизонтальную плоскость x_y разна смещению Δ_{xy} . Подобные же наблюдения над той же самой частицей в интервале между моментом t_2 и моментом $t_3 = t_2 + \Delta t$, далее между моментом t_3 и моментом $t_4 = t_3 + \Delta t$ и т. д. дадут нам значения проекций Δ_{xy} перемещений s частицы. Возводя в квадрат полученные значения смещений и взяв среднее из всех этих квадратов, получим среднюю величину квадрата смещения.

Для величины среднего смещения Δ_{xy} и промежутка времени Δt между двумя отсчетами положения частицы Эйнштейн и Смолуховский вывели следующую зависимость:

$$\Delta_{xy}^2 = \frac{RT}{N} \frac{\Delta t}{3\pi\eta r}, \quad (\text{VII})$$

где η — вязкость жидкости, r — радиус частицы.

Это уравнение показывает, что среднее смещение совершенно не зависит от массы частицы. В опытах Перрена этот вывод получил подтверждение. При исследовании броуновского движения Перреном было показано, что хотя масса частиц колебалась в отношении 1:15 000, но значение числа Авогадро получалось одним и тем же при подстановке в уравнение (VII) значений средних смещений Δ_{xy} , найденных из опытов.

Величина среднего смещения определяется абсолютной температурой T , вязкостью жидкости η и радиусом r . Сведберг (1906) еще до появления теоретических работ Эйнштейна и Смолуховского показал, что квадрат среднего смещения пропорционален времени смещения и обратно пропорционален вязкости жидкости. Следующая таблица содержит результаты его опытов над броуновским движением платиновых частиц, взвешенных в различных жидкостях.

Таблица 76

Жидкость	$\eta \cdot 10^8$	Δ_{xy} в μ	Δt (в сек.)	$\frac{\Delta_{xy}^2 \cdot \eta}{\Delta t}$
Ацетон	3,2	6,2	0,016	7,8
Этилацетат	4,6	3,9	0,014	5,0
Амилацетат	5,9	2,9	0,013	3,7
Вода	10,2	2,1	0,055	6,7
<i>n</i> -пропиловый спирт	22,6	1,3	0,045	8,4

Зависимость смещения от времени была подтверждена Перреном и его сотрудниками. Так, например, могут быть приведены следующие данные для зависимости среднего смещения от времени.

Таблица 77

Δt	Δ_{xy}	$\frac{\Delta_{xy}^2}{\Delta t}$	Δt	Δ_{xy}	$\frac{\Delta_{xy}^2}{\Delta t}$
30	6,7	1,5	90	11,8	1,5
60	9,3	1,6	120	13,95	1,5

Зависимость среднего смещения от радиуса также удовлетворяет формуле Эйнштейна.

Флуктуации

§ 4. Молекулярно-кинетические представления могут быть подтверждены и на изучении так называемых флуктуаций в дисперсных системах.

Представим себе небольшой объем, выделенный из общего объема системы, в котором мы через определенные промежутки времени подсчитываем число частиц. Очевидно, что благодаря движению частиц число их в этом небольшом объеме будет меняться. Произведя многочисленные наблюдения, мы можем показать, что наиболее часто число частиц в выбранном объеме близко совпадает с числом частиц, которое было бы при равномерном распределении их во всем объеме системы при отсутствии движения их. Эти отклонения числа частиц в ту или иную сторону от средней величины получили название ф л у к т у а ц и й.

Если мы обозначим через n_0 число частиц в небольшом объеме при равномерном распределении их в системе, через n — действительное их число в момент наблюдения, то флуктуацией называется величина:

$$f = \frac{n - n_0}{n_0}.$$

Величина флуктуации зависит от числа частиц в данном объеме. Среднее значение флуктуации \bar{f} может быть определено с помощью эмпирической формулы:

$$\bar{f} = \sqrt{\frac{1}{n_0}}.$$

Флуктуации могут быть непосредственно определены из опытов над дисперсными системами. При этом можно было показать справедливость теории флуктуации, построенной на молекулярно-кинетических представлениях. Особенно убедительным доказательством флуктуации и в случае обычных систем, построенных из молекул, является опалесценция жидкости вблизи критической температуры. Смолуховский показал, что неравномерное распределение молекул в небольшом объеме приводит к неравномерным значениям плотности в различных частях жидкости. Эти флуктуации плотности приводят к тому, что жидкость не является строго гомогенной. Жидкость является мутной, чем и объясняется опалесценция, наблюдаемая всякий раз, когда жидкость приближается к критическому состоянию. Флуктуациями плотности воздуха объясняется также голубой цвет неба. Отсюда может быть вычислена постоянная Авогадро. Этот метод чувствителен к другим источникам, вызывающим помутнение, как-то капельки воды (туман), пылинки и т. д., что приводит к величинам N , значительно меньшим действительного значения.

Броуновское движение и второе начало термодинамики

§ 5. Опыты над броуновским движением доказали реальность молекулярно-кинетических представлений. До опытов Перрена молекулярно-кинетическая теория хотя и имела большую степень достоверности, однако непосредственно экспериментального доказательства ее справедливости все же не было. Явление диффузии было доказательством движения молекул с макроскопической точки зрения. Непосредственное наблюдение

ние перемещения частицы является доказательством правильности основных положений молекулярно-кинетической теории. Определение численной величины постоянной Авогадро из опытов над видимыми частицами и совпадение этой величины с значениями, определенными наиболее точными методами, представляет подтверждение закона Авогадро. Изучение флуктуации в системах с видимыми частицами углубило и расширило представление о состоянии газов и позволило объяснить ряд явлений, как, например, критическую опалесценцию.

Большое значение имеют эти опыты и для понимания природы второго начала термодинамики. В самом деле, согласно второму закону термодинамики, частица, находящаяся в поле тяготения, должна опускаться на дно, потому что при этом ее потенциальная энергия превращается благодаря трению в теплоту. Однако мы видели, что возможны и такие случаи, когда частица поднимается вверх. При этом она заимствует тепловую энергию у среды, превращая ее в работу. Следовательно, здесь имеется нарушение второго начала термодинамики. Однако невозможно построить перпетуум мобиле второго рода, так как длительно нельзя реализовать отнятие теплоты и превращение ее в работу с помощью броуновского движения.

Точно так же и флуктуация находится в противоречии со вторым началом термодинамики. В самом деле, если в газе имеется неравномерное распределение молекул и связанная с этим флуктуация плотности, то возможно построить перпетуум мобиле второго рода, используя различия в плотности. С помощью системы клапанов можно отделить участки большей плотности от участков с меньшей плотностью и за счет разности давлений получить работу.

Аналогичный опыт можно, как показал Максвелл, поставить, используя различия в скоростях молекул. Отбирая более быстрые молекулы от медленных, можно разделить данное количество газа на две порции с разными температурами и на разностях температур построить процесс, превратив часть теплоты в работу.

Однако все эти эксперименты являются принципиально невозможными, так как невозможно построить механизмы из реальной материи, которые могли бы использовать различия в скоростях молекул газа, броуновское движение и флуктуации плотности для самопроизвольного превращения теплоты в механическую работу. Эта принципиальная невозможность основана на том, что любой механизм будет построен из материи, состоящей из молекул, и в силу этого в самом механизме будут наблюдаться все те явления, которые мы пытаемся использовать для получения работы из теплоты.

Таким образом, невозможность перпетуум мобиле второго рода основывается на невозможности построения механизма, который бы не состоял из молекул. И справедливость второго начала термодинамики для совокупности частиц остается поэтому ненарушенной.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Светорассеяние в дисперсных системах

§ 1. Когда луч света проходит через дисперсную систему, возникают явления отражения, или светорассеяния. Отражение имеет место в том случае, когда длина волны падающего света меньше размера частиц дисперсной системы. Этот случай хорошо известен на примере отражения пылью лучей солнечного света. Если бы в воздухе не было пыли, то путь луча вообще не был бы виден. Светорассеяние обуславливается частицами, размеры которых меньше длины волны падающего луча, и от простого отражения отличается тем, что рассеянный свет оказывается линейнополяризованным. Закон светорассеяния дается формулой Рэлея:

$$J = K \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \cdot \frac{Nv^2}{\lambda^4} \cdot J_0,$$

где J_0 и J — соответственно интенсивность падающего света и рассеянного единицей объема дисперсной системы; n_1 и n_2 — показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды; N — число частиц дисперсной фазы в единице объема; v — объем одной частицы дисперсной фазы; λ — длина волны падающего света; K — постоянная, определяемая условиями опыта.

Рассмотрение формулы Рэлея показывает:

1) что светорассеяние тем меньше, чем ближе показатели преломления компонентов дисперсной системы, и что оно прекращается, когда $n_1 = n_2$; 2) что светорассеяние пропорционально числу частиц в единице объема; 3) что оно возрастает по мере увеличения объема частиц; 4) что доля рассеяния света для лучей с большой длиной волны меньше, чем для лучей с малой длиной волны, так, например, красные или желтые лучи рассеиваются слабее голубых или фиолетовых, откуда следует, что при рассеянии белого света рассеянный свет должен получить голубоватый оттенок. Это подтверждается наблюдением.

Формула Рэлея не предвидит такой степени дисперсности, чтобы не могло иметь места светорассеяние, и синий цвет неба он объяснил светорассеянием белого солнечного света земной атмосферой. Основываясь на цвете рассеиваемого света, можно судить о степени дисперсности системы.

Эффект Фарадея — Тиндаля

§ 2. Фарадей первый наблюдал светорассеяние в коллоидных растворах. Желая показать присутствие частиц золота в приготовленных им золях, он направлял внутрь золь солнечный луч, сконцентрированный при помощи собирающей линзы. Путь луча ясно обозначался в форме светящегося конуса (рис. 110). Таким же способом Фарадей доказал присутствие частичек золота, рассеивающих свет в рубиновом стекле.



Рис. 110. Конус Тиндаля.

Тиндаль, занимаясь исследованием природы туманов, особенно широко пользовался приемом Фарадея бокового освещения. Со времени исследований Тиндаля это явление, наблюдаемое в коллоидных системах, получило название «конус Тиндаля», или «конус Фарадея—Тиндаля».

Из предыдущего следует, что возможность получения конуса Тиндаля не является специфическим признаком коллоидного раздробления и является следствием дискретного строения материи, но несмотря

на это получение конуса всегда применяется для доказательства коллоидного раздробления. Это противоречие находит объяснение в следующем.

Согласно формуле Рэлея, интенсивность светорассеяния растет пропорционально квадрату объема частиц, поэтому начиная от простых молекул, обладающих лишь в весьма малой степени способностью к светорассеянию, последнее быстро возрастает по мере укрупнения частиц, и при достижении ими размеров, характерных для коллоидного раздробления, светорассеяние делается ясно видимым невооруженным глазом. При условии освещения видимыми лучами при дальнейшем укрупнении частиц светорассеяние уменьшает переход в отражение (рис. 111). Во. Оствальд отмечает, что светорассеяние является одним из немногих свойств, которое в пределах коллоидного раздробления дает максимум, в то время как другие дают средние значения между молекулярными дисперсиями и грубыми взвесями (см. схему Во. Оствальда, рис. 112). Цвет рас-



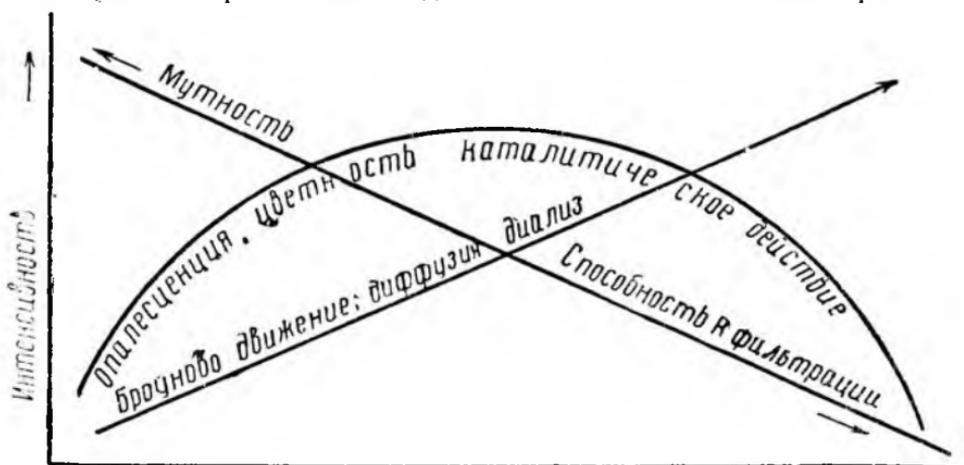
Рис. 111. Ход изменения интенсивности светорассеяния в зависимости от размера частиц.

сеяние уменьшается переход в отражение (рис. 111). Во. Оствальд отмечает, что светорассеяние является одним из немногих свойств, которое в пределах коллоидного раздробления дает максимум, в то время как другие дают средние значения между молекулярными дисперсиями и грубыми взвесями (см. схему Во. Оствальда, рис. 112). Цвет рас-

сеянного света, так называемой опалесценции, дает указание на степень дисперсности.

Так, например, богатая переливами игра цветов достигается при выделении серы из гипосульфита раствором фосфорной кислоты. В этом случае золь серы окрашивается (в проходящем свете) то в желтый, то в оранжевый, красный, фиолетовый, голубой и зеленый цвета исключительно в зависимости от степени дисперсности.

Светорассеяние в золях металлов (проводников) не следует закону Рэлея. Яркость опалесценции металлических зольей определенной степени дисперсности при изменении длины волны падающего света проходит



Увеличение дисперсности от грубых взвесей до молекул →

Рис. 112. Изменение различных свойств в зависимости от степени дисперсности.

через максимум, вместо того чтобы постепенно уменьшаться по мере увеличения длины волны.

Кроме того, положение максимума смещается в зависимости от степени дисперсности.

Окраска металлических зольей в проходящем свете очень разнообразна и интенсивна, не уступая в последнем отношении интенсивности таких красок, как, например, фуксин.

Золи золота в зависимости от степени дисперсности бывают красными, рубиновыми, фиолетовыми; золи серебра — красными, зелеными и т. д. Очевидно, что окраска зависит от того, какие лучи рассеиваются и какие поглощаются средой, так как проходят непоглощенные и нерассеянные.

Колориметрия и нефелометрия

§ 3. Интенсивность окраски и светорассеяния исследуется при количественном анализе.

Ламберт показал, что интенсивность проходящего света равна:

$$J = J_0 e^{-\beta x},$$

где J_0 — интенсивность падающего луча, x — толщина адсорбирующего слоя, β — константа.

Бэр нашел, что когда поглощение обуславливается каким-либо растворенным веществом или какой-либо составной частью смеси и т. п., то, чтобы получить определенную степень поглощения, можно уменьшить толщину слоя d , одновременно во столько же раз увеличивая концентрацию вещества так, чтобы сохранилось равенство:

$$c \cdot d = x.$$

Отсюда получим формулу Ламберта — Бэра:

$$J = J_0 e^{-\beta cd} \text{ или } J = J_0 10^{-acd}.$$

Постоянная β (или a) зависит от свойств поглощающего свет вещества и от рода лучей.

Колориметрия основана на законе Ламберта — Бэра и, как известно из количественного анализа, сводится к подысканию такой толщины d' слоя раствора определяемой концентрации c' , чтобы интенсивность окраски сравнялась с таковой стандартного раствора.

Тогда:

$$c' \cdot d' = c \cdot d,$$

$$c' = \frac{c \cdot d}{d'},$$

где c и d даны, а d' находят из опыта.

§ 4. Из формулы Рэля следует, что для одного и того же вещества ($n_1 = \text{const}$) при одинаковом характере падающего света значение J зависит от числа частиц в единице объема и их размеров. Если размер частиц не изменяется, то интенсивность рассеянного света зависит только от числа частиц в единице объема, а следовательно, и от весовой концентрации. Для определения силы светорассеяния существуют особые приборы «тиндалометры» разных конструкций (Камерлинг-Оннес, Мекленбург и др.). Сравнивая тиндалометром силы светорассеяния стандартной мутной системы и исследуемой, можно вычислить весовую концентрацию последней.

Рис. 113. Схема нефелометра Клеймана.

С той же целью удобнее пользоваться нефелометрами. При работе с нефелометром выравнивают интенсивность рассеянного света стандартного мутного раствора и исследуемого, изменяя интенсивность падающего света.

Наиболее употребителен нефелометр Клеймана, схема которого дается на рисунке 113. Для определения концентрации какого-либо иона, например SO_4^{--} , к раствору строго известной концентрации в точно определенных условиях прибавляется соль бария. Концентрация должна

быть такой, чтобы сернистый барий не выпал в осадок, а остался висеть в форме мути. Пробирку (А) с мутной жидкостью вставляют в нефелометр. К исследуемому раствору в тех же условиях прибавляют соль бария и также вставляют пробирку (В) в нефелометр. Против каждой из пробирок в экране нефелометра находится прорез, через который в обе пробирки проникает свет от общего источника.

Рассеянный свет обеих мутей при помощи призм (Р) с полным внутренним отражением направляется в окуляр (О), причем свет от каждой пробирки освещает лишь половину поля зрения, благодаря чему разница в интенсивности может быть легко замечена. Уменьшая или увеличивая ширину прореза в экране перед пробирками, добиваются того, чтобы обе половины поля зрения были освещены одинаково интенсивно. В этом случае имеет место равенство:

$$J_0 c = J'_0 c'$$

Так как сила освещения пропорциональна ширине прореза в экране, получаем:

$$hc = h'c'$$

$$c' = \frac{hc}{h'}$$

где c' — искомая концентрация, h и h' отсчитываются по шкале прибора.

Для устранения преломления рассеянного света на менисках последние уничтожают хрустальными цилиндрами K и K_1 ,двигаемыми в мутные жидкости.

Точные результаты могут быть получены при неизменном условии, чтобы размеры частиц стандартного и исследуемого растворов были одинаковы. Ввиду того что на размер получаемых частиц оказывают влияние исходные концентрации, температура, быстрота сливания растворов и т. д., получение точных результатов требует большой практики.

Ультрамикроскопия

§ 5. В 1903 г. коллоидная химия получила мощное орудие исследования в ультрамикроскопе, построенном Зидентопфом и Зигмонди, а также Коттоном и Мутоном. Рассмотрение золь в микроскоп обыкновенной конструкции не позволило обнаружить каких-либо взвешенных частиц. Это уже дает представление о порядке величины коллоидной частицы. Микроскоп дает возможность видеть лишь предметы, размеры которых превышают 0,2 μ . Следовательно, коллоидные частицы имеют размеры меньше указанного, но какие именно — на основании их невидимости решить нельзя. Сконструированный Зидентопфом и Зигмонди ультрамикроскоп, не позволяя видеть самые частицы, дает возможность констатировать их присутствие и число.

Опалесцирующий золь, помещенный под объективом микроскопа, освещают сбоку так, чтобы лучи от источника света не попадали в глаз наблюдателя, а шли перпендикулярно к оптической оси микроскопа (см. схему на рис. 114). В этом случае поле зрения кажется совершенно черным. Те же лучи, попадая на коллоидную частицу, рассеиваются

последней во всех направлениях — частица превращается в светящуюся точку (рис. 115). Ввиду незначительности ее размера нельзя видеть ее формы, можно видеть лишь световой сигнал, показывающий, что частица находится в поле зрения микроскопа.

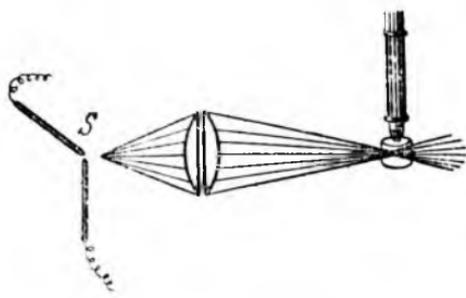


Рис. 114. Ход лучей без золя.

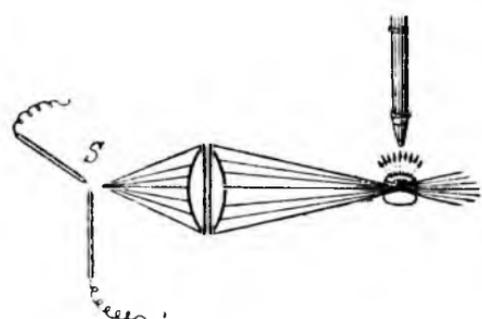


Рис. 115. Ход лучей с золем.

Наблюдая золи с высокой степенью раздробления, например серебряный и золотой, получаем подобие звездного неба. Из учения о дифракции известно, что луч, выходящий из очень малого отверстия, дает на экране изображение этого отверстия, окруженное системой дифракционных колец. Светящаяся частица коллоида на черном фоне вполне подобна такой точке и дает изображение в виде кружочка, окруженного светящимися кольцами (рис. 116). Все изображение благодаря этому занимает площадь во много раз большую, чем самая частица, и чтобы получить его достаточно ярким, необходимо очень сильное освещение. Ясно, что чем меньше частица, тем меньшее количество света будет ею рассеяно, и тем, следовательно, труднее ее заметить, поэтому и для них должен существовать предельный размер, ниже которого их присутствие не может быть констатировано. Усиление освещения расширяет пределы возможности обнаружения частиц в золях.

В своем щелевом ультрамикроскопе Зидентопф и Зигмонди достигают сильного освещения тем, что системой линз концентрируют свет на исследуемом объекте, помещенном в особую кюветку, закрепляемую под объективом микроскопа. Кюветка представляет собой хрустальную трубку с квадратным сечением, к одному концу которой прицеплена воронка для наливания исследуемого золя. Та часть трубки, которая приходится под фронтальной линзой объектива микроскопа, снабжена двумя кварцевыми окошечками: через одно золь освещается, а через другое производится наблюдение. На рисунке 117 показан общий вид установки. Здесь буквой *d* обозначен источник света, в качестве которого употребляется вольтова дуга, буквами *f*, *g*, *h* и *l* — ряд линз с диафрагмами и объектив микроскопа, использованный для концентрирования света на кюветке. Рядом с микроскопом виден стакан, в котором собирается золь, протекший из воронки через кюветку. Бла-

находясь в поле зрения микроскопа. Наблюдая золи с высокой степенью раздробления, например серебряный и золотой, получаем подобие звездного неба. Из учения о дифракции известно, что луч, выходящий из очень малого отверстия, дает на экране изображение этого отверстия, окруженное системой дифракционных колец. Светящаяся частица коллоида на черном фоне вполне подобна такой точке и дает изображение в виде кружочка, окруженного светящимися кольцами (рис. 116). Все изображение благодаря этому занимает площадь во много раз большую, чем самая частица, и чтобы получить его достаточно ярким, необходимо очень сильное освещение. Ясно, что чем меньше частица, тем меньшее количество света будет ею рассеяно, и тем, следовательно, труднее ее заметить, поэтому и для них должен существовать предельный размер, ниже которого их присутствие не может быть констатировано. Усиление освещения расширяет пределы возможности обнаружения частиц в золях.

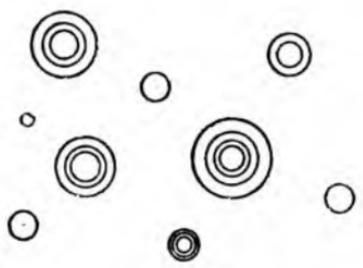


Рис. 116. Дифракционные кольца вокруг частиц.

годаря ряду технических усовершенствований в настоящее время удается констатировать присутствие в золе частиц размером до 2 μ .

§ 6. Щелевой ультрамикроскоп представляет довольно громоздкую и дорогую установку. В настоящее время сконструированы особые конденсоры, вставляемые вместо обычных, которые, освещая объект, оставляют

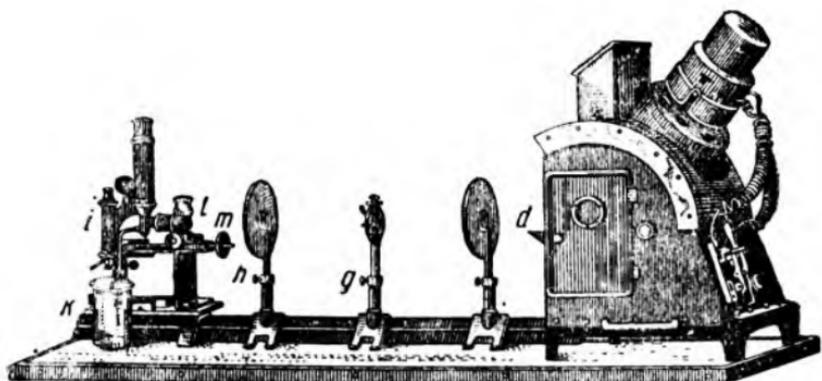


Рис. 117. Щелевой ультрамикроскоп.

поле зрения темным. Идея разнообразных конденсоров, применяемых с этой целью, состоит в том, чтобы заставить лучи света выходить из конденсора под таким углом, что они претерпевают полное внутреннее отражение внутри покровного стекла и вследствие этого не попадают в объектив микроскопа, и в глаз наблюдателя доходят только те лучи, которые рассеиваются частицами золя. Рисунок 118 представляет в разрезе один из таких конденсоров — кардиоид-конденсор. Чтобы центральные лучи света, отраженные от

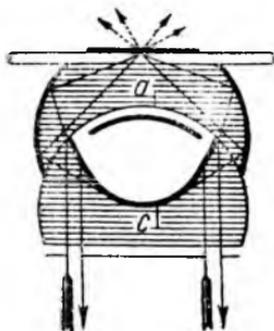


Рис. 118. Кардиоид-конденсор.

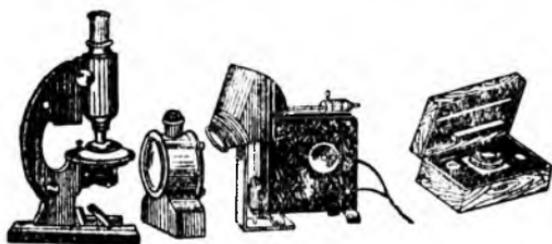


Рис. 119. Установка с кардиоидом.

зеркала микроскопа, не могли достигнуть глаза наблюдателя, нижняя грань конденсора заклеивается диафрагмой с кольцевым прорезом. Второе стекло конденсора также заклеено металлическим листом. Лучи от зеркала, войдя в кольцевую диафрагму и претерпев ряд внутренних отражений внутри конденсора, выходят из него, проникают через предметное стекло в препарат и освещают частички золя. На рисунке 118 сплошной линией обозначен ход луча, идущего от осветителя, и пунктирными линиями — лучи, идущие от освещенных частиц золя.

Общий вид установки дан на рисунке 119. Между лампой и микроскопом помещена кюветка, в которую наливают раствор соли Мора для поглощения тепловых лучей.

Кроме кардионд-конденсора сконструированы параболоид-конденсоры и ультраконденсоры, описание которых мы опускаем.

Определение размеров коллоидных частиц

§ 7. Вопрос об определении при помощи микроскопа размеров частиц, которых в микроскоп не видно, звучит довольно странно, между тем как именно этим способом они могут быть определены всего проще.

Определение заключается в счете частиц, точнее в счете световых сигналов, которые посылаются частицами глазу наблюдателя, и в определении объема, в котором эти сосчитанные частицы заключены. Этот объем должен быть очень малым, так как вследствие незначительной величины самих частиц, даже в очень слабых концентрациях, число их, например в кубическом миллиметре, чрезвычайно велико. Это видно из такого расчета. Предположим, что имеется золь золота с общим содержанием 0,1 г золота в литре, и частицы золота имеют размер 0,01 μ . В этом случае в литре окажется приблизительно 10^{16} частиц, а в 1 мм³ 10^{10} частиц. Чтобы иметь возможность произвести подсчет, золь должен быть сильно разбавлен, а объем, взятый под наблюдение, чрезвычайно мал. Этот объем выделяют оптическим путем (в диафрагму окуляра кладется сетка или диафрагма, а кюветка освещается пучком лучей с прямоугольным сечением, размеры которого известны), а разбавление подбирается так, чтобы в выделенном объеме было не более 4—5 светящихся точек. Зная общее содержание коллоидно-растворенного вещества в литре и зная, во сколько раз нужно было развести золь, чтобы в выделенном объеме, например 0,02 мм длины и ширины и 0,002 мм толщины, оказалось сосчитанное число частиц, можно рассчитать вес частицы и по удельному весу материала вычислить ее размеры.

В самом деле, пусть в выделенном объеме оказалось n частиц, а подсчет показал, что их общая масса равна m . Тогда:

$$m = n \cdot v \cdot d,$$

где v — объем одной частицы, а d — ее плотность.

Отсюда:

$$v = \frac{m}{nd}.$$

Если считать, что частица имеет кубическую форму с ребром l , то $v = l^3$, и

$$v = \sqrt[3]{\frac{m}{nd}}.$$

Если считать частицу шарообразной, то:

$$v = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{\pi}{6} D^3, \quad D = \sqrt[3]{\frac{6m}{\pi nd}},$$

где D — диаметр частицы.

Таким образом, размер легко вычисляется в предположении, что частицы имеют шарообразную или кубическую форму, но в настоящее время установлено, что коллоидные частицы различных веществ бывают в форме табличек и вытянутой формы и т. д.

Счет частиц затрудняется, когда наряду с мелкими частицами в золе имеются крупные, так как, ярко светясь (J пропорционально v^2), они делают мало заметными мелкие частицы. Второе затруднение возникает вследствие броуновского движения, которое особенно интенсивно в золях.

Для зелей, имеющих частицы не кубической и не шаровой формы, приведенные выше формулы расчета их размеров, конечно, неприменимы в полной мере и могут указывать лишь на порядок величин, чего, однако, в большинстве случаев достаточно.

Кроме ультрамикроскопического метода определения размеров частиц дисперсной фазы, существуют и другие методы — оптические же и механические. К числу первых относятся рентгеновский метод и метод интерференционный, перенесенный в коллоидную химию из астрономии. Из механических методов укажем на метод ультрафильтрации, диффузии и осаждения.

Некоторые из этих методов в дальнейшем будут рассмотрены более подробно. Приложенные к одному и тому же золю для определения размеров частиц все они дают достаточно близкие результаты.

Классификация

§ 8. Как указано выше, присутствие в золе частиц не всех размеров можно констатировать при помощи ультрамикроскопа, ввиду этого в полидисперсных золях (а таковым является фактически любой золь) число частиц определяется всегда ниже действительного и размер выше действительного.

Ультрамикроскопическими Зидентофф называет частицы, которые невидимы в обыкновенные микроскопы, независимо от того, может ли их присутствие быть определено при помощи ультрамикроскопа. Коллоидные частицы, констатируемые ультрамикроскопом, Зигмонди называет субмикронами, а не констатируемые даже этим способом — микронами.

Возможность констатировать присутствие частицы зависит не только от их размера, но и от рода вещества, а именно от разницы показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды. Наиболее легко заметны частицы металлов, гидратированные же частицы $Fe(OH)_3$, SiO_2 и т. п. и белков незаметны, даже когда они имеют размеры от 30 до 40 $m\mu$ в диаметре.

Определение формы коллоидных частиц

§ 9. Не останавливаясь подробно на описании методов определения форм ультрамикроскопических частичек, укажем, что об их форме можно судить по яркости луча Тиндаля, получающегося в золе, протекающем по трубке, имеющей в сечении прямоугольник с сильно отли-

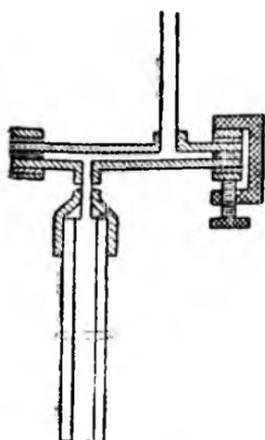


Рис. 120. Прибор для определения формы частиц.

чающимися сторонами (рис. 120). Палочкообразная частица при протекании жидкости устанавливается вдоль трубки, как бревно в реке при сплаве, а таблицеобразные — длинной стороной также вдоль трубки, но, кроме того, их широкие грани располагаются параллельно широкой стенке трубки.

Освещая золь перпендикулярно то к широкой, то к узкой стороне сечения трубки, получают для палочкообразных частиц одинаковую степень светорассеяния, а для таблицеобразных — различную, на основании чего и можно судить о форме частичек. При шарообразных и кубических частицах светорассеяние оказывается одинаковым, освещается ли протекающий золь с любой стороны перпендикулярно к течению или вдоль течения.

Электронный сверхмикроскоп

§ 10. За последние 5—6 лет обширное развитие получила электронная оптика. В результате исследований Руска и Кнолля, Арденне и др. был сконструирован электронный сверхмикроскоп, дающий увеличенное объекта в 100 000 раз, и после ряда усовершенствований Арденне удалось сконструировать сверхмикроскоп, позволяющий получать изображение, увеличенное в 500 000 раз. Электронная сверхмикроскопия открывает широкие возможности при исследованиях в физике, физической химии, коллоидной химии, биологии, медицине и других отраслях знания и уже сейчас получен ряд чрезвычайно интересных результатов.

Давно было известно, что катодные лучи отбрасывают на флуоресцирующий экран резкую тень от тела, помещенного на их пути. Свойство движущихся электронов концентрироваться в фокусе и давать изображение при прохождении через магнитное или электростатическое поле легло в основу создания геометрической электронной оптики. Работой Буша было показано, что любое постоянное магнитное поле, обладающее аксиальной



Рис. 121. Вирус томата.

симметрией, действует на узкий пучок электронов, подобно тому, как собирающая линза действует на световой луч. Мы не можем вдаваться в подробности описания электронного сверхмикроскопа, приведем только наиболее интересные результаты.

С помощью электронного сверхмикроскопа удалось впервые увидеть вирусы. На рисунке 121 представлено изображение вируса томата. На рисунке 122 дано изображение вируса табака и картофеля, частицы которого имеют нитевидную форму, диаметр которых около $1,5 \text{ м}\mu$ и длина от $15 \text{ м}\mu$ до $0,3 \text{ м}\mu$.



Рис. 122. Вирус табака и картофеля.



Рис. 123. Ультрафильтр из пятиоксида ванадия.

На рисунке 123 представлена структура ультрафильтра из пятиоксида ванадия. Ясно видно пористое строение ультрафильтра.

При увеличении в $70\,000$ раз удалось увидеть молекулы белкового вещества — гемоглобина; они шарообразной формы, с диаметром, равным $20 \text{ м}\mu$.

В электронный сверхмикроскоп видны частицы высокодисперсных зольей серебра, золота и др. При увеличении в $360\,000$ раз видны частицы диаметром в $3\text{—}4 \text{ м}\mu$. Были изучены катализаторы, например палладиевый асбест. Асбест состоит из тончайших нитей, иногда толщиной в $3 \text{ м}\mu$, легко расщепляющихся.

Применение электронного сверхмикроскопа к изучению коллоидов и процессов в коллоидных системах позволит гораздо глубже заглянуть в сверхмикроскопический мир и даст возможность установить правильную картину строения коллоидов. К этим исследованиям только приступлено, но и то, что получено, является замечательным.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Электрический заряд коллоидных частиц

§ 1. Беспорядочно двигаясь во всех направлениях, коллоидные частицы временами подходят на близкое расстояние друг к другу. В силу ван-дер-ваальсовского притяжения они должны были бы сливаться и укрупняться, а это с неизбежностью привело бы к выпадению осадка и к разрушению золя.

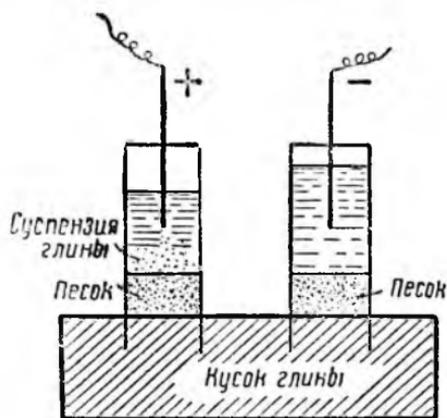


Рис. 124. Схема опыта Рейса.

В 1807 г. Рейс обнаружил, что взвешенные в жидкости частицы приходят в движение при включении взвеси в цепь. Им был произведен следующий опыт. В кусок влажной глины вдавливались два отрезка стеклянной трубки и в полученные таким образом стаканчики с глиняным дном насыпался хорошо промытый мелкий песок и потом наливалась вода. Установка представлена на рисунке 124.

После того как в стаканчики с совершенно прозрачной над песком водой были опущены электроды от вольтова столба и включен ток, Рейс наблюдал, что в трубке с положительным электродом сквозь слой песка начинали проникать частички глины, и вода постепенно снизу вверх мутилась.

Вода также приходила в движение, передвигаясь навстречу частицам глины: уровень ее в том стаканчике, куда проникла глина, понижался, а в другом повышался.

Между тем, по свидетельству Гатчека, до настоящего времени сохранились золи золота, приготовленные Фарадеем. Если знаменитый ученый приготовил эти золи даже в год своей смерти (1867), то и тогда эти золи имеют почтенный возраст свыше 70 лет. Очевидно, существуют какие-то силы, препятствующие укрупнению частиц золя и тем самым предотвращающие седиментацию (осаждение).

Таковыми силами являются электрические заряды коллоидных частиц.

Очевидно, частицы глины несут отрицательные заряды. После Рейса подобные явления наблюдали Фарадей, Армстронг и др.

Как показали дальнейшие исследования, не только частицы грубых суспензий, но и коллоидные несут на себе заряды: одни — отрицательные, другие — положительные, вследствие чего переносятся под влиянием разности потенциалов к тому или другому полюсу. Это явление переноса получило название к а т а ф о р е з а, или точнее электрофореза.

Определение знака заряда коллоидов

§ 2. Для наблюдения электрофореза обыкновенно употребляют U-образные трубки в деталях разного устройства.

Одна из наиболее простых U-образных трубок представлена на рисунке 125. В имеющихся на обеих ветвях сужениях помещают пробки из желатинового студня и тогда, открыв пробку А, наливают в трубку исследуемый золь, или суспензию. Закрыв снова пробку А (необходимо, чтобы не осталось пузырьков воздуха), трубку переворачивают в положение, показанное на рисунке, наливают в верхние части ее ветвей чистый растворитель и опускают электроды от источника постоянного тока напряжением около 80—100 вольт. Под влиянием наложенной разности потенциалов происходит перемещение частиц золя. На рисунке представлено схематически действие разности потенциалов на суспензию каолина, частички которого переносятся к положительному полюсу, показывая тем самым свой отрицательный заряд.

§ 3. Когда количество золя очень мало, для выяснения знака заряда применяют ультрамикроскоп.

Во. Оствальд, работая со щелевым ультрамикроскопом, с этой целью пользуется той же самой кюветой, какая употребляется для счета частиц, и пропускает платиновые электроды внутрь трубки, один через воронку и другой через сносное отверстие, соединив к нему загнутую вверх трубку. Кройт для ввода электродов припаявает к трубке кюветы боковые трубочки.

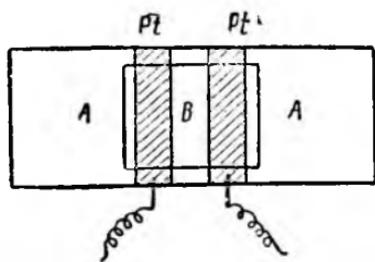


Рис. 126. Кювета Сведберга.

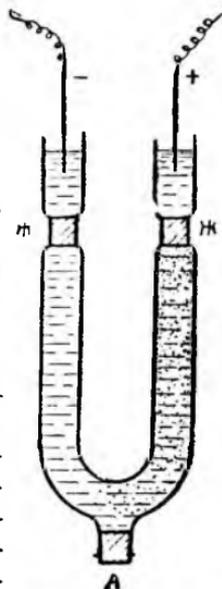


Рис. 125. Электрофоретическая трубка.

При работе с кардиоид-конденсором Сведберг

устраняет кювету из склеенных между собой предметного стекла, двух платиновых пластинок Pt и покровного стекла, лежащего на этих пластинках (рис. 126). Последние служат электродами. Капля исследуемого золя вводится под покровное стекло в промежуток между электродами.

§ 4. Многочисленными опытами установлено, что при обычных способах получения дисперсные фазы гидрозолей ме-

таллов, кислых красок, сернистых металлов движутся к аноду, т. е. имеют отрицательный заряд, золи же гидратов окисей металлов и некоторые другие движутся к катоду.

В следующей таблице представлены данные о знаке заряда некоторых веществ.

Т а б л и ц а 78

Заряжены положительно	Заряжены отрицательно
Гидрат окиси железа » » алюминия » » хрома » » церия » » кадмия » » циркония » » тория » » титана	Металлы (золото, серебро, платина) Сера Сернистые металлы (мышьяк, сурьма, медь и т. д.) Мастика, гуммигут Кремнекислота Пятиокись ванадия Кассиев пурпур Кислые краски (эозин, фуксин, анилиновая синь и некоторые другие) Основные краски (метил-виолет, метиленовая синь и некоторые другие)

Скорость электрофореза

§ 5. Когда ставится вопрос не только о знаке заряда частицы, но и о скорости электрофоретического переноса, то для определения последней пользуются U-образными трубками с нанесенными на их ветвях делениями.

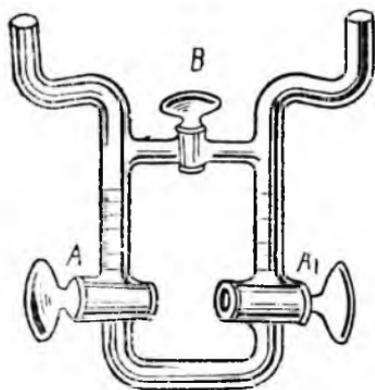


Рис. 127. Прибор Михаэлиса.

В этих целях удобен прибор Михаэлиса, изображенный на рисунке 127.

Стеклянная трубка аппарата на всем своем протяжении, а также и в кранах A и A_1 имеет одинаковый просвет. Несколько вниз, а потом вертикально вверх идущие изгибы служат для погружения агарового сифона, присоединяемого к источнику электричества через промежуточные сосуды.

При открытых кранах A и A_1 золь наливается в аппарат в таком количестве, чтобы уровень оказался выше кранов. Краны закрываются, и вся жидкость,

оставшаяся выше кранов, выливается, и верхняя часть сосуда промывается.

После промывки поверх кранов A и A_1 , остающихся закрытыми, наливается жидкость, причем, по исследованию Кройта, лучшие результаты получаются, если в качестве таковой берется ультрафильтрат золя, помещенного в нижнюю часть аппарата. Открыв кран B , автоматически получают одинаковый уровень жидкости в обоих коленах трубки. Перед

замыканием тока кран *B* закрывается, краны же *A* и *A*₁ открываются. Передвижение дисперсной фазы измеряют по миллиметровой шкале, нанесенной прямо на трубке. Зная время действия приложенной разности потенциала, величину этой разности в вольтах, расстояние между электродами в сантиметрах и смещение дисперсной фазы, получают скорость перемещения, рассчитанную на падение потенциала в 1 вольт на сантиметр.

Величина заряда коллоидных частиц

§ 6. Многочисленные исследования показали, что скорость электрофореза является величиной того же порядка, что и скорость обычных простых ионов, как видно из таблицы 79.

Таблица 79

Этот факт приводит к важному выводу, а именно, что заряды коллоидных частиц очень велики, так как в противном случае, ввиду громоздкости частиц, скорость их не могла бы быть равна скорости ионов электролитов. Зигмонди подсчитал, что, например, для коллоидных частиц серебра радиуса 25 *mμ*, движущихся в среде с вязкостью 0,0105 со скоростью 2 *μ* в секунду при падении потенциала в 1 вольт на 1 см, заряд равен $297 \cdot 10^{-10}$ электростатическим единицам, т. е. почти равен 60 элементарным зарядам.

Ионы	Скорость в микронах в секунду при падении потенциала в 1 вольт на 1 см
H ⁺	33
OH ⁻	18
Cl ⁻	6,8
C ₃ H ₇ COO ⁻	3,1
C ₈ H ₁₇ COO ⁻	2,0
Частицы коллоидов	2,0— 4,0

Электросмос

§ 7. Перенос жидкости под влиянием разности потенциалов, открытый Рейсом, получил название электрического эндоосмоса, или электроосмоса.

Видеман (1852) подверг явление электроосмоса количественному исследованию в специально сконструированных приборах и установил, что: 1) количество перенесенной жидкости пропорционально силе тока и не зависит от поверхности или толщины диафрагмы и 2) давление, способное уравновесить перенос жидкости, обратно пропорционально поверхности и прямо пропорционально силе тока и толщине диафрагмы.

Квинке показал, что движение жидкостей, введенных в цепь, происходит в отсутствие дисперсной фазы и легко может быть наблюдаемо, если жидкость поместить в достаточно узкую трубку.

Из этого ясно, что заряд жидкости не является следствием специальных свойств дисперсного состояния, но разность потенциала возникает вообще в месте соприкосновения различных фаз. Так как вся система электронейтральна, то необходимо допустить возникновение на границе двух фаз двойного электрического слоя — на одной фазе положительного и на другой отрицательного слоя с таким же числом зарядов.

Потенциал протекания и потенциал оседания

§ 8. Если жидкости в узких трубках передвигаются при наложении разностей потенциала, то следует ожидать возникновения потенциала при насильственном механическом проталкивании жидкостей через такие узкие трубки. Это явление действительно имеет место, и возникающая электродвижущая сила может быть измерена обычными приемами. Возникающий потенциал носит название потенциала протекания, или течения, истечения.

Если возникновение потенциала течения является естественным обращением электроосмоса, то следует ожидать, что существует явление, обратное электрофорезу. Действительно, наблюдение показало, что когда происходит оседание частиц в жидкости, возникает потенциал.

Электрокинетический потенциал

§ 9. Очевидно, что все описанные выше явления электрофореза, электроосмоса, движения в жидкости в узких трубках под влиянием разности потенциала и др. имеют одну и ту же общую причину — возникновение двойного электрического слоя на границе двух фаз. Потенциал этого двойного слоя имеет очень большое значение для коллоидно-дисперсных систем, так как они обладают особенно большой удельной поверхностью.

При изложении теории Нернста возникновения скачка потенциала на границе касания металла с жидкостью, уже было дано понятие о двойном электрическом слое. Однако нернстовский потенциал и тот, с которым приходится иметь дело при исследовании электрических свойств коллоидных систем, не одинаковы.

По мысли Нернста, металл, погруженный в любую жидкость, свободную от катионов этого металла, обязательно заряжается отрицательно, знак же электрокинетического потенциала находится в зависимости от рода жидкости, с которой соприкасается твердая (в частном случае дисперсная) фаза. Это было известно еще Квинке, который исследовал знак заряда многих веществ и обнаружил, что в воде и в скипидаре он получается различным. В противоположность нернстовскому потенциалу, величина электрокинетического потенциала в сильнейшей степени зависит от присутствия электролита с любыми ионами, а не только с теми, которые могло бы давать погруженное в жидкость тело, и замечено, что это влияние тем сильнее, чем выше валентность ионов электролита. Так, Елисафовым было обнаружено, что соли одновалентных металлов влияют мало, двухвалентных — сильнее, соли же четырехвалентного тория, например $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$, при концентрации только $0,4 \cdot 10^{-8}$ моля на литр уменьшали количество перенесенной через капилляр жидкости на 50%, что могло иметь место лишь при резком изменении электрокинетического потенциала.

Эти явления объясняются сложностью структуры двойного электрического слоя.

Гельмгольц полагал, что когда твердая стенка несет заряд, то заряды противоположного знака располагаются параллельно стенке на

каких-либо частицах на расстоянии от стенки, равном радиусу этих частиц. Это воззрение достаточно удовлетворительно объясняет явление возникновения электродвижущих сил на границе металл — подвижная жидкость в гальванических элементах, но оно не может объяснить движения жидкости по капилляру, так как слой жидкости, прилегающий, например, к стеклянной стенке, остается неподвижным, а двигаются более удаленные от стенки слои. Очевидно, что электрокинетический потенциал, под влиянием которого происходит перемещение жидкости, представляет не что иное, как потенциал между неподвижным, прилегающим к твердой стенке слоем жидкости и ее остальной массой. Возникновение электрокинетического потенциала объясняется, по Смолуховскому, тем, что ионы, несущие заряды, противоположные зарядам стенки, не остаются неподвижно закрепленными около стенки, но благодаря тепловому движению диффундируют в глубь жидкости. Рисунок 128 представляет графически эти отношения. Прямая AA представляет границу между твердым телом, находящимся влево от AA , и жидкостью. Прямая BB представляет границу между неподвижным слоем жидкости и остальной жидкостью, и кривая AC — постепенное падение потенциала от стенки до того места внутри подвижной жидкости, до которого распространяется диффузия ионов. Здесь E — потенциал между стенкой и подвижной жидкостью и ζ — электрокинетический потенциал. С этой точки зрения движение жидкости в аппарате Квинке можно объяснить тем, что стекло, представляющее силикат натрия и кальция, при соприкосновении с водой дало в воду некоторое количество ионов натрия и отчасти кальция, но не дало свободных ионов SiO_3^{--} , так как поверхностные атомы кремния и кислорода прочно связаны с другими, лежащими в глубине стеклянной стенки. В силу этого стенка в целом приобрела отрицательный заряд. Атомы натрия частично расположились в непосредственной близости от стенки в неподвижном слое жидкости, но частично продиффундировали в глубь жидкой фазы. Так как они не перестают испытывать притяжения со стороны отрицательно заряженной стенки, то их расположение должно совершаться по закону, аналогичному гипсометрическому, заряжая жидкость положительно тем до меньшего потенциала, чем дальше слои жидкости отстоят от твердой стенки.

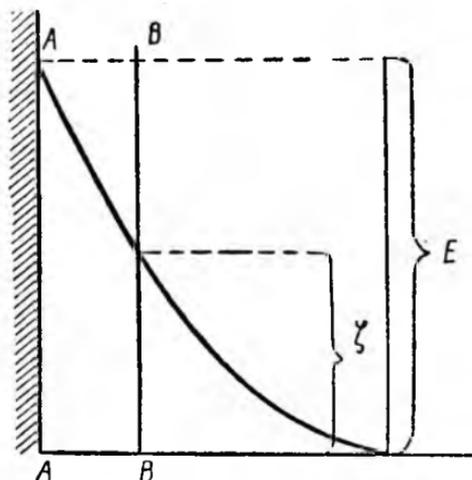


Рис. 128. Схема возникновения потенциала.

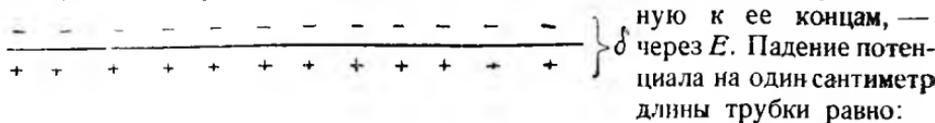
При наложении внешней разности потенциала различно заряженные части системы должны прийти в движение относительно друг друга, но так как трубка закреплена неподвижно, то движение совершается только жидкостью (электроосмос). Когда не может передвигаться жидкость, то движется дисперсная фаза (электрофорез).

При наложении внешней разности потенциала различно заряженные части системы должны прийти в движение относительно друг друга, но так как трубка закреплена неподвижно, то движение совершается только жидкостью (электроосмос). Когда не может передвигаться жидкость, то движется дисперсная фаза (электрофорез).

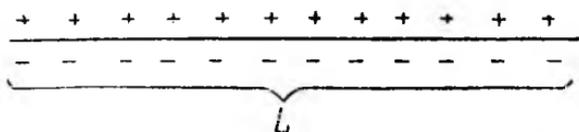
Измерения скорости движения жидкости при электроосмосе и движения дисперсной фазы при электрофорезе могут служить к вычислению электрокинетического потенциала.

Измерение электрокинетического потенциала

§ 10. Обозначим длину цилиндрической капиллярной трубки (рис. 129) с жидкостью через L и разность потенциалов внешнего поля, приложенную к ее концам, — через E . Падение потенциала на один сантиметр



$$h = \frac{E}{L}$$



Предположим, что стенки трубки заряжены отрицательно и расположенные у поверхности скольжения катионы создают плотность заряда, равную ρ . Расстояние между положительными и отрицательными зарядами обозначим через δ и скорость движения жидкости по капилляру — через u , выражая ее в сантиметрах в секунду.

Рис. 129. Схема для вычисления ζ -потенциала.

На движущуюся жидкость действуют две силы: электрическая сила

$$H = \rho \cdot h$$

и сила трения:

$$W = \eta \cdot \frac{du}{dx}$$

Ввиду того что расстояние δ между неподвижным слоем жидкости и имеющим скорость u очень мало, можно принять:

$$W = \eta \cdot \frac{u}{\delta},$$

где η — коэффициент внутреннего трения жидкости.

Так как скорость движения жидкости через капилляр совершается без ускорения, то:

$$H = W,$$

отсюда:

$$u = \frac{\rho h \delta}{\eta}$$

По формуле конденсатора, каковым является система двух слоев зарядов по обе стороны поверхности скольжения жидкости, плотность заряда равна:

$$\rho = \frac{D}{4\pi\delta} \zeta,$$

тогда:

$$u = h \cdot \frac{D}{4\eta} \zeta.$$

Скорость движения пропорциональна напряжению поля и может быть пересчитана на градиент $h=1$ вольту на 1 см. В этом случае предыдущая формула получает вид:

$$U = \frac{u}{h} = \frac{D}{4\pi\eta} \zeta.$$

Определив экспериментально u и η , можно вычислить ζ :

$$\zeta = U \frac{4\pi\eta}{D} \text{ эл.-ст.-ед.} = U \frac{4\pi\eta}{D} (300)^2 \text{ вольт.}$$

Когда имеют дело с пористой диафрагмой, то не представляется возможным определить u , так как неизвестна общая площадь капилляров, и экспериментально определяют объем протекшей жидкости.

Обозначим общую площадь сечений капилляров диафрагмы через S , тогда электроосмотически перенесенный за единицу времени объем жидкости равен:

$$V_0 = S \cdot u$$

$$V_0 = S \cdot h \cdot \frac{D}{4\pi\eta} \zeta = S \cdot \frac{E}{L} \cdot \frac{D}{4\pi\eta} \zeta.$$

Известно, что электродвижущая сила равна произведению из силы тока на сопротивление:

$$E = JR$$

и что:

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

откуда:

$$E = J \frac{L}{\kappa S}.$$

Подставляя это выражение в формулу для объема жидкости, протекающей в единицу времени, получаем:

$$V_0 = J \cdot \frac{D}{4\pi\eta\kappa} \zeta.$$

Если опыт продолжался t секунд, то объем протекшей жидкости равен:

$$V = J \cdot \frac{D}{4\pi\eta\kappa} \zeta t.$$

Как указано выше, прямую пропорциональность между V и J еще в 1852 г. обнаружил Видеман.

Из предыдущей формулы получаем значение для ζ :

$$\zeta = \frac{V}{t} \cdot \frac{4\pi\eta\kappa}{JD} \text{ эл.-ст.-ед.} = \frac{V}{t} \cdot \frac{4\pi\eta\kappa}{JD} (300)^2 \text{ вольт.}$$

При опытных исследованиях следует избегать погружения металлических электродов в жидкость, наполняющую прибор. В этих случаях трубку закрывают не краном, а пробкой с пропущенным через нее агаровым сифоном, другой конец которого погружают в раствор электролита обратимого электрода (чаще всего берут $\text{Cu} | \text{CuSO}_4$).

Для массовых почвенных исследований одним из наиболее удобных считают прибор Уметсу, изображенный на рисунке 130. Почва набирается в нижнюю узкую часть трубочки.

При почвенных исследованиях употребляют напряжение 110—120 вольт и хотя сила тока, ввиду большого сопротивления, невелика, однако происходит некое разогревание, вследствие чего объем жидкости, поступающей в отводную трубку, слагается из перенесенной

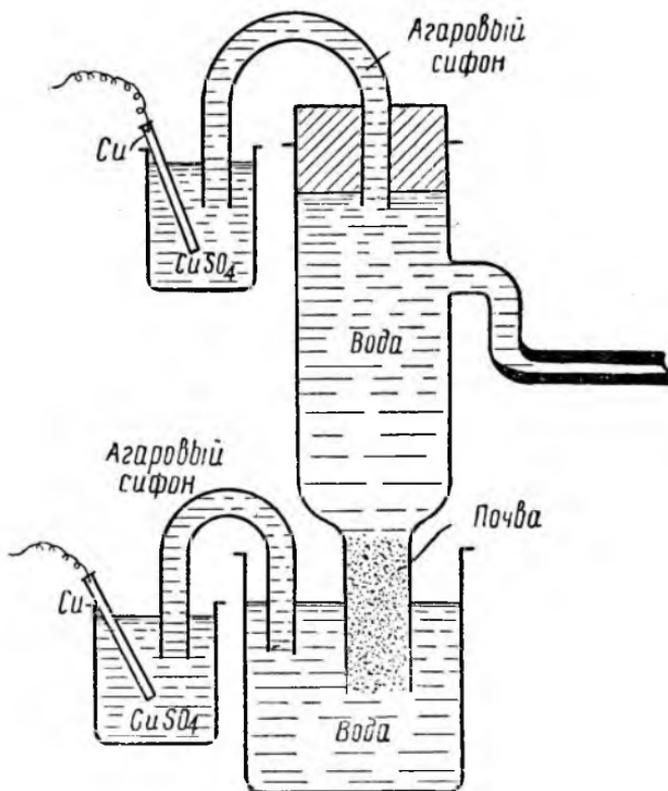


Рис. 130. Схема определения знака заряда почвы прибором Уметсу.

электроосмотически V_0 и прибавки за счет расширения от нагревания V' . Найденный объем равен:

$$V_1 = V_0 + V'$$

Если переключить ток, то электроосмотически жидкость будет переноситься в обратном направлении, но в силу нагревания — в прежнем направлении: из сосуда в трубку. Убыль жидкости будет равна не V' , а другому объему, равному:

$$V_2 = V_0 - V'$$

отсюда:

$$V_0 = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

Для точного определения ζ необходимо произвести измерения четное число раз, меняя полюса, и взять для U среднее арифметическое значение.

Электрокинетический потенциал может быть вычислен также из определения скорости электрофореза.

Поскольку электрофорез оказывается явлением, по своим причинам родственным с электроосмосом, то естественно, что скорость движения частиц имеет то же выражение, что и скорость движения жидкости:

$$U = \frac{D}{4\pi\eta} \zeta \cdot \frac{1}{(300)^2}$$

Способ наблюдения электрофореза был описан выше. Дебай и Гюккель показали, что в зависимости от формы частиц коэффициент перед π меняется и для случая шарообразных частиц равен 6.

В этом случае:

$$U = \frac{D}{6\pi\eta} \zeta \cdot \frac{1}{(300)^2}$$

В таблице 80 помещены значения ζ -потенциала для некоторых дисперсных фаз.

Т а б л и ц а 80

Дисперсная фаза	Диаметр частиц (м μ)	$U \cdot 10^4$	ζ (в милл. вольтах)
Ликоподий	35 000	2,5	— 37
Масляная эмульсия . .	2 000	3,2	— 46
Парафиновая эмульсия	724	2,2	— 57,4
Кварцевая суспензия .	1 000	3,0	— 44
Глинистая суспензия .	ок. 1 000	1,99	— 48,8
Золото (золь)	ок. 80	2,2	— 32
Сернистый мышьяк . .	ок. 40	2,2	— 32
Гидрат железа	ок. 100	3,0	— 44

Из таблицы видно, что знак заряда дисперсной фазы находится в зависимости от ее химического состава и свойств. Так, кремневая кислота, кислые краски, ванадиевый ангидрид, сернистые металлы, металлы (напр. золото) сера, словом, такие, у которых коллоидный характер имеет именно анион, — несут отрицательный заряд и переносятся к аноду. Другая группа — гидраты окисей металлов, основные краски и т. п., способные отщеплять и посылать в дисперсную среду простой анион, — несут положительный заряд. Особенно ясно выступает зависимость знака заряда коллоидной частицы от ее химического характера при рассмотрении группы амфотерных коллоидов, которые в зависимости от условий опыта переносятся то к катоду, то к аноду. К этой группе коллоидов принадлежат белки, в состав которых входят группы и кислотного характера (карбоксильные) и основного (аминные). Сюда же надо отнести почвенные коллоиды состава $n(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2$, которые при определенных условиях могут иметь тот или иной заряд, в зависимости от значения дроби $\frac{n}{m}$.

Взгляд на коллоидную частицу как на электролит и понимание электрических свойств коллоидов как следствия диссоциации лежит в основе теории коллоидных растворов, разработанной Дюкло и Паули.

Практические приложения явлений электроосмоса и электрофореза

§ 11. Выше было рассмотрено применение электрофореза и электроосмоса для определения знака заряда дисперсной фазы и величины ζ -потенциала. Знак и величина ζ -потенциала имеют большое значение для характеристики почвы, и поэтому методы его определения широко используются в почвоведении.

В настоящее время явления электрофореза и электроосмоса находят и чисто техническое применение, например, при подготовке каолина в фарфоровом производстве, где нужен каолин в мельчайшем раздроблении.

Около 20 лет назад Докинс предложил использовать электроосмотическое движение воды для автоматической смазки проволоки, употребляемой для отрезывания кусков глиняной полосы, выдавливаемой машиной при механической выделке кирпича. Режущая проволока соединялась с отрицательным полюсом, а положительный — с глиняным брусом, подлежащим резке. Предложение оказалось весьма рациональным: глина перестала налипать на проволоку, срез получился ровный, а расход энергии на резку благодаря уменьшению трения сокращался на 25—30%.

Краузер и Хейнс (1924) предложили подобный метод для уменьшения трения между плугом и почвой при пахоте. В этом случае отношения оказались сложнее, благодаря различиям во влажности почвы.

Опыты показали, что трение металлического бруска о почву снижается незначительно при влажности почвы ниже 14%, но при влажности в 20% трение снижается на 80%. Опыты пахоты с применением электроосмотической подачи воды к плугу ставились и другими исследователями, также с положительными результатами.

Укажем еще на применение электрофореза для борьбы с дымом.

Дым является аэрозолем, и вполне естественно, что для борьбы с ним были применены методы физической химии.

Для очистки топочных газов от твердых частиц американец Коттрель вводит в дымовую трубу изолированный стержень, заряжаемый отрицательно до потенциала от 20 000 до 150 000 вольт. Самая труба соединяется с землей. Попадая в сильное электрическое поле, заряжаемые отрицательно частички дыма отталкиваются от стержня и осаждаются на трубе, газ же выходит наружу свободным от твердых частиц. Кроме гигиенического, такая очистка топочных газов имеет и экономическое значение. В качестве примера можно указать, что в годы империалистической войны, когда Америка не имела сообщения с Германией, которая являлась монополистическим поставщиком калийных удобрений, улавливая дым печей цементных заводов, американцы извлекали из него значительное количество калийных соединений, частично удовлетворяя ими потребности сельского хозяйства.

На серноокислотных заводах установки имеют назначение очищать от механических примесей сернистый газ, полученный обжигом пирита, прежде чем направить его для окисления в серный ангидрид.

ТЕОРИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ**Строение частиц коллоидных растворов**

§ 1. В предыдущих главах было доказано существование в коллоидных растворах частиц, по размерам во много раз превышающих размеры молекул, и выяснены главнейшие свойства коллоидных растворов. Теперь необходимо выяснить строение частиц коллоидных растворов и факторы, определяющие их устойчивость. Собственно говоря, это представляет одну из основных задач науки о коллоидах.

Прежде всего очевидно, что свойства частиц коллоидных растворов зависят не только от степени их дисперсности, но и от их природы. Одно представление о степени дисперсности позволяет удовлетворительно объяснить такие свойства коллоидных растворов, как оптическая неоднородность, ультрафильтрация, отношение к силе тяжести и к центробежной силе, незначительные величины осмотического давления и т. д. Кратко говоря, это представление выясняет физические свойства коллоидных растворов, но недостаточно для объяснения индивидуальных различий между ними в отношении химических свойств.

Различные коллоиды также могут сильно отличаться между собой по своим химическим свойствам, как и разные кристаллоиды. Поясним это примером. Возьмем коллоидные растворы золота, белка и гидрата окиси железа с одинаковой величиной частиц. Химические свойства этих трех коллоидных растворов совершенно различны. Коллоидное золото не осаждается кипячением, но осаждается электролитами. Белок осаждается под действием кипячения, но выдерживает действие электролитов до известной концентрации их. Коллоидный гидрат окиси железа, приготовленный при соблюдении некоторых условий, выдерживает и нагревание и действие электролитов. Существуют и другие различия между этими тремя коллоидами, несмотря на то, что частицы их имеют одинаковые размеры. Следовательно, причина этих различий заключается в различном строении частиц перечисленных выше трех коллоидов.

Начиная излагать теории строения коллоидных частиц, необходимо перейти к применению специальных терминов вместо неопределенного — «коллоидная частица». Будем называть частицы коллоидных растворов мицеллами. Мицелла представляет аналог молекулы: для коллоидного раствора мицелла есть то, что для истинного раствора представляет молекула. Очевидно, что мицелла есть более сложное образование, чем

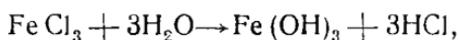
молекула. Жидкость, свободную от мицелл, будем называть интермицеллярной. Интермицеллярная жидкость не есть чистый растворитель, который мы называли дисперсионной средой, и поэтому не следует смешивать этих двух названий, так как между ними существуют различия.

Для того чтобы получить предварительные сведения о строении мицелл, необходимо обратиться к рассмотрению получения коллоидных растворов. При образовании мицелл в растворе в последнем всегда остаются электролиты. Эти электролиты могут быть удалены диализом или электродиализом. Встает вопрос, как далеко можно повести удаление электролита и как это удаление отражается на свойствах коллоидных растворов.

Представления Дюкло и Паули

§ 2. После предварительных замечаний, изложенных выше, перейдем к разбору данных, позволяющих судить о строении мицелл коллоидных растворов. Ограничимся пока рассмотрением строения мицелл неорганических коллоидов, т. е. типичных гетерополярных соединений. Остановимся на разборе свойств золь гидратов окисей металлов, представляющих ввиду возможности получения их в высокой степени чистоты и в сравнительно больших концентрациях удобный объект для этой цели.

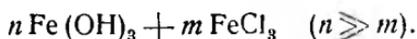
Золь гидрата окиси железа может быть получен различными способами, в зависимости от которых его свойства существенно различны. Если золь гидрата окиси железа получен гидролизом хлорного железа по схеме:



то при электрофорезе частицы его передвигаются к катоду и, следовательно, заряжены положительно. Золь содержит некоторое количество хлор-ионов. При диализе раствора, содержащего мицеллы золя и молекулы хлорного железа, первыми удаляются молекулы хлорного железа. Начиная с некоторого момента во внешней жидкости при диализе ионов железа обнаружить невозможно, между тем как соляная кислота попрежнему обнаруживается. Значит в диализаторе продолжается гидролиз мицеллы, вследствие чего коллоид обогащается железом и количество хлора по отношению к количеству железа все время уменьшается. Одновременно с уменьшением примеси хлорного железа заметно изменяются и свойства коллоидного раствора. Величина мицеллы золя гидрата окиси железа по мере диализа возрастает. Растворы все труднее фильтруются. Состав интермицеллярной жидкости меняется, причем содержание хлор-ионов в ней падает. Устойчивость получаемого коллоидного раствора сильно уменьшается, и, наконец, при продолжительном диализе происходит выпадение осадка.

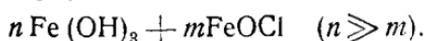
Все это показывает, что с удалением «загрязнения» свойства коллоидных растворов закономерно изменяются и, следовательно, эта примесь имеет существенное значение для свойств коллоидного раствора. Ниже мы увидим, что загрязнение имеет не только существенное, но и первенствующее значение.

Представим предварительно формулу мицеллы золя гидрата окиси железа следующим образом:



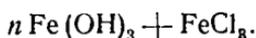
Часть мицеллы, составленную из молекул химически чистого вещества Fe (OH)_3 , мы назовем ядром мицеллы. «Загрязнение» FeCl_3 назовем ионогеном мицеллы. Изучение свойств гидрата окиси железа приводит Паули к заключению, что ионогеном мицеллы, повидимому, являются молекулы типа FeOCl .

Следовательно, формула мицеллы будет:



Дюкло принадлежат следующие данные об изменениях, претерпеваемых золям гидрата окиси железа при очистке его диализом.

Состав мицеллы коллоидного гидрата окиси железа будем представлять формулой:



По мере очищения коллоидного раствора от примесей наблюдается следующий ряд явлений:

1. Величина мицелл увеличивается. Это можно видеть из того, что по мере диализа раствор все труднее и труднее фильтруется. Исходный раствор проходит через поры всех фильтров из коллодия. Если $n = 200$, то они задерживаются даже обычным коллодием.

2. Состав интермицеллярной жидкости изменяется. В начале диализа жидкость содержит много соляной кислоты и хлорного железа. Хлорное железо исчезает уже в самом начале диализа. Если $n = 25$, то отфильтрованная жидкость содержит только следы его. Содержание соляной кислоты в растворе соответствует примерно $0,01 \text{ N}$. Кислотность интермицеллярной жидкости падает до $0,001 \text{ N}$, когда n достигает значения, равного 200. Наконец, если $n = 800$, то интермицеллярная жидкость представляет почти чистую воду, содержащую крайне незначительные следы соляной кислоты. Следовательно по мере диализа содержание хлора в интермицеллярной жидкости падает.

3. Устойчивость полученного коллоидного раствора сильно уменьшается по мере хода диализа. Вначале коллоидный раствор очень стоек и при прибавлении даже концентрированных растворов электролита не наблюдается выпадения мицелл в осадок. Если взять растворы хлористого натрия, то по мере диализа можно брать все более разбавленные растворы этой соли, для того чтобы получить выпадение золя в осадок:

для $n = 35$	необходимая концентрация $3 \cdot 10 \text{ N}$
» » 90	» » $1/100 \text{ N}$
» » 150	» » $5/1000 \text{ N}$
» » 400	» » меньше $1/1000 \text{ N}$

И наконец, если коллоидная частица достигает состава:



то коллоидный раствор самопроизвольно выделяет осадок.

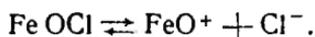
4. Осадок, который получается при осаждении мицелл электролитами, по мере увеличения n становится все меньше обратимым, т. е. обратный перевод выпавшего осадка в коллоидный раствор становится все более трудным. Если n больше, чем 10, то выпавший и просушенный осадок уже не может быть переведен в коллоидный раствор.

Итак, эти данные показывают, что удаление «загрязнения» очень сильно изменяет свойство коллоидных растворов. Значит, это «загрязнение» имеет существенное значение для коллоидного раствора, точнее говоря, для определения свойств мицеллы. Мы можем резюмировать следующее определение мицеллы: мицелла представляет частицу коллоидного раствора, составленную из большого количества молекул чистого вещества и молекул «примеси» — электролита. Тем самым «загрязнение» признается за одну из фундаментальных частей мицеллы. Из предыдущего мы видели, что примесь определяет поведение мицеллы, и химические свойства коллоидных растворов определяются как раз этой примесью.

§ 3. Представления Дюкло были углублены и уточнены рядом фундаментальных работ Паули, к рассмотрению которых мы и переходим.

Если рассматривать неорганические коллоиды, то оказывается, что одно только раздробление недостаточно для поддержания мицелл в растворе во взвешенном состоянии. Устойчивость зольей этих коллоидов обусловлена наличием электрического заряда, доказательство которого можно получить, изучая электрофорез зольей и наблюдая движение частиц в ультрамикроскоп. Значение заряда частиц коллоидных растворов в поддержании их во взвешенном состоянии видно хотя бы из того, что потеря электрического заряда частицами ведет к выпадению их из раствора (см. ниже о коагуляции).

Поэтому наша формула мицеллы должна соблюдать наличие у них коллоидного заряда. Возникновение электрического заряда у коллоидных частиц может быть представлено как результат электролитической диссоциации молекул ионогена мицеллы:



Назовем коллоидным эквивалентом количество молекул, приходящихся на один электрический заряд. Тогда формула коллоидного эквивалента золья гидрата окиси железа может быть представлена так:



Следовательно, строение мицеллы мы можем схематически представить таким образом. Мицелла состоит из ядра Fe(OH)_3 , на поверхности которого имеются молекулы ионогена FeOCl . Молекулы ионогена частично не диссоциированы, частично — диссоциированы.

Формула мицеллы теперь будет:



где q — «валентность» коллоидного иона. Коллоидный ион



называется г р а н у л о й.

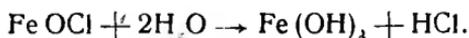
Ионы, нейтрализующие гранулу, получили название противоионов.

Следовательно, мицелла есть соединение гранулы и противоионов.

Рассмотрим, какие изменения происходят в золе гидрата окиси железа по мере диализирования их. По мере диализирования отношение между диссоциированными и недиссоциированными молекулами ионогена изменяется очень мало, но размер ядра, приходящегося на один заряд, непрерывно возрастает, пока, наконец, не достигает около 135 молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ на один заряд (продолжительность диализа возрастает по направлению стрелки):

Золь	Коллоидный эквивалент
I	$[33\{60\text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{FeOCl} + \text{FeO}\}]^+$
II	$[60\{70\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{FeOCl} + \text{FeO}\}]^+$
III	$[70\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{FeOCl} + \text{FeO}]^+$
IV	$[130,5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3,5\text{FeOCl} + \text{FeO}]^+$

При этом по мере диализа в наружную жидкость переходят эквивалентные количества H^+ -ионов и Cl^- -ионов, между тем как ионы железа совершенно не проникают через мембрану. Объяснение этого явления следующее. Молекулы ионогена по мере диализа подвергаются гидролизу и превращаются в молекулы ядра:



Поэтому на поверхности ядра количество молекул ионогена должно непрерывно падать. Если перечислить вышеприведенные цифры не на один электрический заряд, а на одинаковое количество молекул ядра, то мы убедимся, что количество молекул ионогена непрерывно убывает.

Золь

I . . .	$32\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4,4\text{FeOCl} + 1(\text{FeO}^+ \cdot \text{Cl}^-)$
II . . .	$32\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2,65\text{FeOCl} + 0,53(\text{FeO}^+ \cdot \text{Cl}^-)$
III . . .	$31,5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 1,8\text{FeOCl} + 0,45(\text{FeO}^+ \cdot \text{Cl}^-)$
IV . . .	$32,5\text{Fe}(\text{OH})_3 + 0,875\text{FeOCl} + 0,25(\text{FeO}^+ \cdot \text{Cl}^-)$

Для объяснения этих изменений свойства мицеллы при диализе мы располагаем следующими данными. В очищенных золях гидрата окиси железа можно потенциометрически определить концентрацию хлор-ионов. В жидкости количество хлор-ионов оказывается достаточным для того, чтобы они могли играть роль противоионов по отношению к гранулам. В золе гидрата окиси железа можно определить анализом валовое содержание хлора. Этим методом и установлены те соотношения между недиссоциированными молекулами ионогена (FeOCl) и диссоциированными ($\text{FeO}^+ \cdot \text{Cl}^-$), которые были приведены выше. Диссоциированная часть составляет примерно 20—25% от общего числа молекул ионогена. Очевидно, что молекулы ионогена, отщепляющие хлор-ионы, находятся на поверхности мицеллы. Но при продолжительном диализе свыше 80% общего количество молекул ионогена превращается в молекулы ядра. Иначе говоря, все это количества молекул ионогена должно быть доступно для воздействия молекул воды, а это возможно лишь,

если молекулы ионогена расположены на поверхности. Далее, при прибавлении к золю гидрата окиси железа сернистого калия мы можем осадить частицы золя и в фильтрате обнаружить свыше 85% общего количества хлора, содержавшегося в золе. И, наконец, можно добиться еще большего вытеснения хлора, если выпавший осадок промыть раствором сернистого калия. Промыванием можно практически удалить из осадка весь хлор. Эти данные показывают, что молекулы ионогена доступны действию электролитов, находящихся в жидкости. И, следовательно, все молекулы расположены на поверхности ядра мицеллы, а не внутри кристаллической решетки его.

На основании этих данных можно представить себе следующую схему строения мицеллы. Ядро мицеллы представляет кристаллит из $Fe(OH)_3$. На поверхности ядра расположены молекулы ионогена. Часть

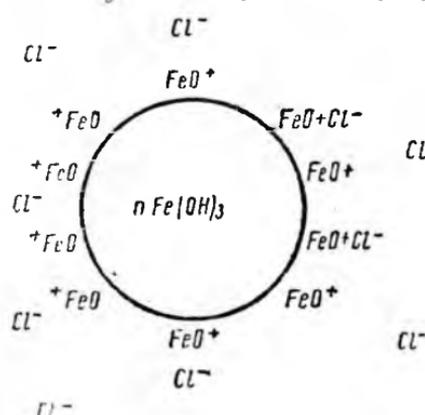
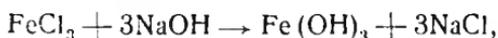


Рис. 131. Строение мицеллы гидрата окиси железа по Паули.

молекул ионогена не диссоциирована. Хлор-ионы, образовавшиеся в результате диссоциации молекул ионогена, находятся в водном слое вблизи поверхности частицы (рис. 131). В результате образуется двойной электрический слой. Внутренняя обкладка двойного электрического слоя состоит из ионов FeO^+ , прочно связанных с ядром. Внешняя обкладка состоит из хлор-ионов. Это же можно выразить другими словами. Хлор-ионы, входящие в состав недиссоциированных молекул ионогена, составляют слой Гельмгольца. Хлор-ионы, отдиссоциированные молекулами ионогена, образуют диффузный слой Гун. Двойной

электрический слой, представляющий комбинацию неподвижного слоя Гельмгольца и диффузного слоя Гун, получил название слоя Штерна. Золи гидрата окиси железа могут быть получены также путем обработки осадка гидрата железа $Fe(OH)_3$ хлорным железом при нагревании. Эти золи также положительно заряжены и могут быть посредством диализа подвергнуты очистке. Строение этих зоей не отличается от строения зоей, полученных гидролизом.

Если же золь гидрата окиси железа получать действием едкого натра на хлорное железо:



то гранулы этого золя заряжены отрицательно. Это может быть показано непосредственно электрофорезом данного золя. Ядро мицеллы отрицательных зоей гидрата окиси железа, полученных по этому методу, попрежнему состоит из молекул $Fe(OH)_3$. Молекулами ионогена являются молекулы едкого натра. Коллоидный эквивалент золя может быть представлен формулой:



Противоионами являются ионы натрия.

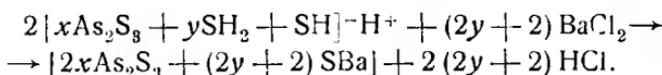
§ 4. Паули с сотрудниками был изучен ряд зольей неорганических коллоидов. По мнению Паули, совершенно аналогично может быть предположено строение мицелл практически всех неорганических коллоидов. При получении золя трехсернистого мышьяка действием сероводорода на трехокись сурьмы по уравнению:



образуются мицеллы, коллоидный эквивалент которых будет:



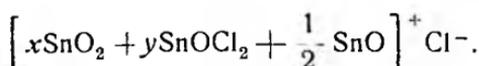
Здесь ядро мицеллы состоит из молекул As_2S_3 , а ионоген — из молекул H_2S или молекулы сульфомышьяковистой кислоты $\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_4$. Противоположными являются водородные ионы. Водородные ионы могут быть заменены любыми другими катионами. Так, например, при прибавлении к золю трехсернистого мышьяка хлористого бария BaCl_2 происходит вытеснение водородных ионов в раствор благодаря реакции:



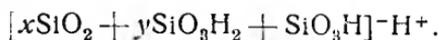
Остановимся на нескольких примерах. При вливании в воду хлорного олова образуется и медленно осаждается студенистый осадок SnO_2 . Образовавшийся хлороводород может быть удален многократной декантацией. Очищенный таким путем SnO_2 может быть переведен в коллоидный раствор либо кислотой, либо щелочью. При прибавлении к осадку SnO_2 едкого кали образуется отрицательно заряженный золь, коллоидный эквивалент которого, очевидно, будет:



При прибавлении к осадку SnO_2 соляной кислоты получается положительно заряженный золь, имеющий следующий коллоидный эквивалент:



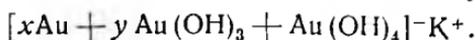
Мицеллы отрицательного золя кремнекислоты, по Паули, имеют строение:



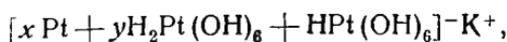
В сильноокислых растворах гранулы кремнекислоты заряжены положительно и имеют следующий состав:



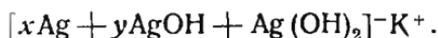
Не следует думать, что подобное строение мицеллы имеется только у коллоидов, ядро которых состоит из сложных молекул. Мицеллы коллоидных растворов металлов, например золота, серебра, платины и др., отнюдь не состоят целиком из атомов этих металлов. Так, например, при восстановлении хлорного золота различными восстановителями, что приводит к образованию коллоидного раствора золота, образуются мицеллы, коллоидный эквивалент которых имеет следующую формулу:



Это обуславливает отрицательный заряд частиц золя золота.
 В случае золя платины коллоидный эквивалент имеет формулу:



и, следовательно, частицы золя также отрицательно заряжены. Аналогичную формулу имеет и коллоидный эквивалент серебра:



Вместо K^+ -иона могут находиться другие анионы.

Для того чтобы резюмировать вышеизложенное, представим краткую схему строения положительного и отрицательного коллоидов.

Положительный коллоид $Fe(OH)_3$

Ядро	$Fe(OH)_3$
Ионоген	$FeOCl$
Мицелла	$[xFe(OH)_3 + yFeOCl + FeO]_q^+ Cl^-_q$
Гранула	$[xFe(OH)_3 + yFeOCl + FeO]_q^+$
Противоионы	Cl^-

Отрицательный коллоид As_2S_3

Ядро	As_2S_3
Ионоген	H_2S
Мицелла	$[xAs_2S_3 + ySH_2 + SH]_q^- H^+_q$
Гранула	$[xAs_2S_3 + ySH_2 + SH]_q^-$
Противоионы	H^+

Коллоиды, у которых противоионами являются водородные ионы, получили название ацидоидных коллоидов. Если же противоионами служат гидроксильные ионы, то коллоиды называются базоидами. Необходимо, впрочем, отметить, что до настоящего времени не удалось получить положительный золь, у которого в качестве противоионов были бы гидроксильные ионы. Поэтому некоторые ученые считают, что базоидные коллоиды не существуют.

§ 5. В последнее время получены данные, находящиеся в противоречии с представлениями Дюкло и Паули.

Основной предпосылкой теории коллоидных электролитов является предположение, что стабилизирующий электролит (ионоген) нацело адсорбируется поверхностью частиц коллоида. Однако большинство золей лиофобных коллоидов содержит заметное количество электролитов в интермицеллярной жидкости, даже после очистки их диализом или электродиализом. Так, например, Пенникук было показано, что фильтрат, полученный после вымораживания золя платины, содержит небольшое количество свободных кислот. Винтген и Гакер показали, что электропроводность золя золота и его ультрафильтрата, полученного центрифугированием, примерно одинаковы. Рабинович и Каргин показали, что интермицеллярная жидкость As_2S_3 -золя содержит значительные количества мышьяковистой кислоты. Золь As_2S_3 имел концентрацию H^+ -ионов, равную $5 \cdot 10^{-4}$. При прибавлении к ультрафильтрату золя хлористого бария выпадает белый осадок труднорастворимых солей. Аналогичные

результаты Каргин установил для ряда других зольей, например V_2O_5 , TiO_2 и др.

Распределение стабилизирующего электролита между поверхностью частиц лиофобных коллоидов и интермицеллярной жидкостью с необходимостью вытекает из теории адсорбции потенциал-определяющих ионов. Один из ионов стабилизирующего электролита является ионом, определяющим потенциал. Его адсорбция подчиняется уравнению Ланге и Бергера:

$$a = a + \beta \lg C.$$

Поэтому определенному количеству адсорбированных потенциал-определяющих ионов, образующих внутреннюю обкладку двойного электрического слоя коллоидной частицы, отвечает определенная, хотя и небольшая, равновесная концентрация стабилизирующего электролита.

Чтобы показать основные факты, мы подробно рассмотрим результаты исследований зольей кремнекислоты и окиси алюминия.

Окончательно строение указанных зольей было установлено Каргиным.

Золь кремнекислоты

§ 6. Коллоидные растворы кремнекислоты в последнее время были изучены большим количеством исследователей. Изучение электрохимических свойств, устойчивости и явлений обменной адсорбции зольей кремнекислоты важно для понимания свойств как алюмосиликатов (кристаллических), так и полученных синтетически из соответствующих компонентов. При этом было показано, что многие свойства, приписываемые коллоидной кремнекислоте, в действительности обусловлены наличием примесей вследствие недостаточной очистки зольей кремнекислоты. В этом направлении исчерпывающие доказательства были получены Рабиновичем и Каргиным.

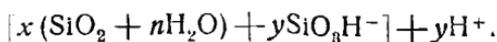
Мы кратко остановимся на основных работах, посвященных исследованию указанных выше свойств коллоидной кремнекислоты, используя для этого материал, приведенный в работах Каргина и Рабиновича и их сотрудников.

Паули и Валько изучали золи кремнекислоты, приготовленные по Грэму (смешением силиката натрия с соляной кислотой) и Гримо (гидролизом метилового эфира кремнекислоты) и подвергнутые очистке с помощью электродиализа. Потенциометрические и кондуктометрические измерения концентрации водородных ионов указывали на очень высокую кислотность. Их сравнение с концентрацией водородных ионов в золе кремнекислоты с общим количеством водородных ионов, определенных: по Паули кондуктометрическим титрованием со щелочью, дало возможность определить диссоциацию мицелл этих зольей, которая тоже оказалась очень большой.

Электродиализованные золи, полученные по методу Гримо, имеют концентрацию водородных ионов (вернее активность) от $1,3 \cdot 10^{-5}$ до $3,4 \cdot 10^{-5}$ (рН около 5). Эти золи, содержащие 1—2% SiO_2 , сохраняются в течение недель, подвергаясь тиксотропному превращению. Простым встряхиванием они снова превращаются в жидкость. Коллоидный эквивалент, т. е. количество молекул SiO_2 , приходящихся на 1 заряд, составляет для золя Гримо приблизительно 6 000—15 000. Эти цифры

примерно в десять раз более, чем соответствующие величины для золей Грэма. По исследованиям Рабиновича около 91%₀, а по исследованиям Паули и Валько около 106%₀ водородных ионов отдиссоциировано от мицеллы.

На этом основании Паули и Валько придают следующее строение мицеллам золи кремнекислоты:



Приводим таблицу, показывающую основные результаты, полученные Паули и Валько, в их исследовании золей кремнекислоты.

Таблица 81

Обозначение золи	Продолжительность		% SiO ₂	Число молекул SiO ₂ на 1 заряд
	анализа (в днях)	электролиза (в часах)		
III с	10	48	0,75	600
IV с	24	72	0,52	1 400
VII б	12	24	6,34	1 400
VIII d	21	24	3,88	1 200
X б	25	8	1,28	770

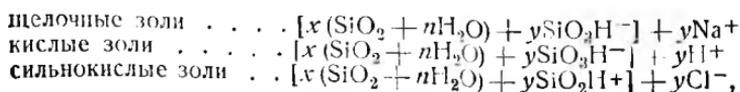
Резюмируем: Паули и Валько видели причину заряда частиц золя кремнекислоты в том, что на поверхности частиц находятся молекулы негипной кремнекислоты (т. е. сильной кислоты), диссоциирующей по схеме:



Остальные же молекулы H₂SiO₂ представляют молекулы псевдокислоты и являются недиссоциированными.

Если признать формулу строения мицеллы кремнекислоты, предложенную Паули и Валько, правильной, то при прибавлении электролита к золю кремнекислоты нужно ожидать явления обменной адсорбции. Некоторое количество катиона будет поглощено коллоидными частицами, и эквивалентное ему количество водорода будет вытеснено из двойного слоя в интермицеллярную жидкость. Однако ряд исследований показал, что никакой обменной адсорбции при коагуляции золей кремнекислоты не наблюдается. Так, например, Рабинович и Ласкин изучили коагуляцию золей кремнекислоты. Очищенные золи кремнекислоты показывали значение pH от 3,23 до 4,04, т. е. золи были сильно кислыми. Коагуляция кремнекислоты была изучена методами потенциометрического и кондуктометрического титрования. Нормальные растворы: Th(NO₃)₄, AgNO₃, AlCl₃, La(NO₃)₃, FeCl₃, Al₂(SO₄)₃ не вызывали коагуляции. Коагуляция наступала только при действии концентрированных растворов хлористого кальция. Золи с более высоким значением pH коагулировали также от насыщенных растворов хлористого лития и хлористого бария.

Если обратить внимание на схемы строения мицеллы золей кремнекислоты, предложенные Паули и Валько:



но можно ожидать минимума стабильности золей кремнекислоты вблизи точки перезарядки золей.

Действительно, исследования Флемминга, Фрейндлиха и Кона, Рея и Гангули показали, что коллоидная кремнекислота характеризуется минимумом стабильности. Согласно Фрейндлиху и Кону, минимум стабильности золей кремнекислоты лежит при значении рН 9,5—11, по Рею и Гангули, при рН 7—9. Фрейндлих и Кон объясняли этот минимум стабильности дегидратацией коллоидных частиц кремнекислоты под действием щелочей.

Между тем, исходя из схемы Паули и Валько, минимум стабильности должен находиться при рН значительно ниже, чем 5, при котором частицы золя заряжены отрицательно.

Если бы предложенные формулы строения мицеллы кремнекислоты были правильными, то можно было бы ожидать, что постепенное повышение щелочности золя должно вызывать возрастание как их стабильности, так и адсорбционной способности, чего не наблюдается.

Если принимать для золей кремнекислоты формулу строения мицеллы, предложенную Паули и Валько, то можно было ожидать, что электрохимические свойства кремнекислоты, приготовленной различными методами, будут одинаковы, если эти золи чисты и строение мицеллы их может быть представлено схемой Паули. В действительности же приведенные выше исследования показывают, что электрохимические свойства коллоидной кремнекислоты различны в зависимости от метода приготовления. Паули и Валько считают, что золи кремнекислоты, приготовленные по Грэму смешением силиката натрия и соляной кислоты, по Гримо гидролизом метилового эфира кремневой кислоты, по Эблеру и Фельнеру гидролизом четыреххлористого кремния и подвергнутые энергичному электродиализу, — совершенно чисты, и что в первом случае удаляется из интермицеллярной жидкости хлористый натрий, а в последнем — соляная кислота.

Далее Паули и Валько считали, что потенциметрическое определение водородных ионов дает величину количества противоионов, что впоследствии не подтвердилось.

Наряду с этим следует отметить исследования Иордиса, Яндера и Лотгермозера, которые установили, что тщательно очищенные электродиализом золи кремнекислоты теряют свою стабильность и не могут быть получены в отсутствие какого-либо стабилизирующего электролита, например кислоты.

Указанные факты делают сомнительным представление о строении мицеллы кремнекислоты, предложенном Паули и Валько. Ряд противоречий в данных различных авторов могут быть объяснены, если допустить, что высокая кислотность золей кремнекислоты обусловлена примесью сильной кислоты, распределенной между коллоидными частицами и интермицеллярной жидкостью, и что, следовательно, в опытах приведенных авторов кремнекислота не была достаточно очищена.

Рабинович, Каргин и Бабаев изучили приготовление золей кремнекислоты и очистку их электродиализом. Кремнекислота готовилась гидролизом четыреххлористого кремния. Струя сухого воздуха, насыщенная парами SiCl_4 , пропусклась через бидестиллированную и охлажденную льдом воду, электропроводность которой была $1,2 \cdot 10^{-6}$ обр.

омов. Полученные золи очищались сначала диализом, а затем электродиализом. Электродиализ золя кремнекислоты проходил при постепенно возрастающей разности потенциала от 35 до 445 вольт в течение нескольких дней с перерывами 13—40 часов. Конец электродиализа устанавливался равенством электропроводностей золя кремнекислоты и бидистиллированной воды. Определение рН полученных золей производилось с помощью газового водородного электрода. Потенциометрическое титрование с щелочью этим электродом показывает отсутствие кислот в золях. Полученные таким образом золи, очищенные от всяких примесей, были электрохимически нейтральными, и концентрация водородных ионов в них не превышала концентрации водородных ионов в чистой воде. Таким образом было показано, что золи кремнекислоты, приготовленные и исследованные прежними авторами, были недостаточно чисты и содержали в интермицеллярной жидкости главным образом соляную кислоту.

Золи, полученные окислением SiH_4 озоном в воде, тщательно очищенные, не обладали также никакими кислотными свойствами.

Итак, необходимо прийти к заключению, что чистая кремнекислота является электрохимически нейтральной, не обладает кислотными свойствами и, если и не имеет во внешней обкладке двойного электрического слоя водородных ионов в качестве противоионов, то это количество неопределимо потенциометрическим методом. Стабильность кремнекислоты при полном удалении из интермицеллярной жидкости электролитов может быть объяснена только ее гидрофильными свойствами. Сильно стабилизирующее влияние кислот, например соляной, на золи кремнекислоты может быть объяснено неодинаковой адсорбируемостью водородных ионов и хлор-ионов на поверхности частицы кремнекислоты. В растворе, содержащем соляную кислоту, частицы кремнекислоты адсорбируют как водородные ионы, так и хлор-ионы.

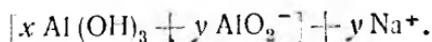
Как было показано Лезенбеком, с повышением концентрации соляной кислоты в золе кремнекислоты отрицательный заряд последней растет и достигает максимума, а затем опять понижается. При концентрации соляной кислоты от 10^{-2} до 10^{-3} нормальностей имеет место перемена знака заряда. Это явление объясняется тем, что в золях с низкой кислотностью коллоидные частицы адсорбируют больше хлор-ионов, чем водородных ионов, а при большей кислотности наоборот. Эти водородные ионы играют роль противоионов в отрицательных, а хлор-ионы в положительных золях кремнекислоты.

Электрохимическая нейтральность коллоидной кремнекислоты была проверена Рабиновичем и Каргиным также с помощью электрофоретических изменений. Было показано, что движение частиц не наблюдается в продолжение 2—6 часов при потенциале от 3 до 9 вольт. Таким образом, величина ζ -потенциала или равна 0 или настолько мала, что не может быть установлена.

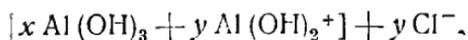
Золь окиси алюминия

§ 7. Схема строения частиц золя окиси алюминия, принятая большинством исследователей, вполне аналогична рассмотренной выше схеме строения частиц золя гидрата окиси железа. В интервале рН от 6 до 8

окиси алюминия находится в осадке (изоэлектрическое состояние). При подщелачивании, например едким натром, образуются алюминаты, адсорбируемые коллоидными частицами окиси алюминия, что приводит к образованию двойного электрического слоя и диспергированию осадка. Мицеллам щелочных зелей окиси алюминия можно придать следующее строение:



При подкислении, например соляной кислотой, диспергирование происходит благодаря образованию оксихлорида алюминия, адсорбируемого коллоидными частицами окиси алюминия. Это приводит к следующей схеме строения мицелл кислых зелей окиси алюминия:



В сильном или сильнощелочном растворе происходит образование сильногидролизованых хлористого алюминия и алюмината натрия. Эта схема строения зелей окиси алюминия в настоящее время представляется сомнительной благодаря исследованию Каргина и Огаджановой (по крайней мере, это справедливо в отношении кислых зелей окиси алюминия), к рассмотрению которого мы и переходим.

Тщательно очищенные положительные золи окиси алюминия почти нейтральны (рН этих зелей лежит в пределах от 4 до 5,5). Это приводило к заключению, что интермицеллярная жидкость содержит только хлор-ионы в качестве противоионов. Исследование Мукеджи показало, что они содержат аналитически-определяемые количества алюминия. Форма соединения алюминия не была выяснена.

Золь окиси алюминия приготовлялся приливанием 10% раствора аммиака к кипящему 20% раствору хлористого алюминия. Полученный золь очищался диализом в целлофановых мешках до полного удаления NH_4Cl . Золь имел следующий состав: 5,4 г/л Al_2O_3 и 1,45 г/л Cl .

Исследование ультрафильтрата золью показало, что он содержит алюминий и хлор. Аналитические определения дали следующие величины:

Al_2O_3	3,44 моля на литр
Cl	3,77 моля на литр

Отношение $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cl}$, равное 1,08, близко к единице. Так как ультрафильтраты оптически пустые, то соединение алюминия находится в истинно-растворенном состоянии. Поэтому можно придать следующую форму оксихлориду алюминия $[\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}]\text{Cl}$. Молекулы оксихлорида алюминия, указанной формулы распределяются между поверхностью коллоидных частиц и интермицеллярной жидкостью. Двойной электрический слой мицелл коллоидной окиси алюминия имеет следующую структуру благодаря частичной адсорбции молекул оксихлорида:



Часть же оксихлорида алюминия находится в свободном состоянии, в интермицеллярной жидкости, и переходит в ультрафильтрат.

Указанные авторы представляют следующие доказательства схемы строения зелей окиси алюминия, изложенной выше. При приливании

к ультрафильтрату коагулирующих электролитов, например:



происходит выделение осадка. Во всех случаях исследование показало, что осадки имеют тот же состав, что и оксихлорид алюминия, т. е. на одну молекулу окиси алюминия приходится один эквивалент кислоты:



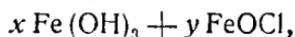
Область существования солей алюминия приведенного состава лежит в интервале рН 3—6,5.

Общие соображения о строении золь-лиофобных коллоидов

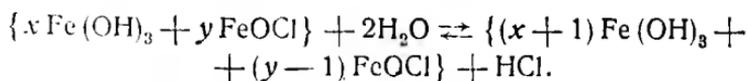
§ 8. Таким образом стабилизирующий электролит распределяется между поверхностью твердых частиц золь и интермицеллярной жидкостью, как это следует из новейших работ ряда авторов. Но мицелла лиофобных коллоидов имеет во всех разобранных случаях строение в соответствии со схемой Дюкло—Паули. А priori можно наметить следующие возможности распределения стабилизирующего электролита между поверхностью и жидкостью (М — дисперсная фаза, АВ стабилизирующий электролит):

	Мицелла	Интермицеллярная жидкость
I	М	$(h + l) \text{AB}$
II	$\text{M} \cdot h \text{AB}$	$l \text{AB}$
III	$\text{M} (h + l) \text{AB}$	0AB

Первый тип — отсутствие стабилизации электролитом АВ, так как ионы А и В не адсорбируются поверхностью М. Второй тип — распределение стабилизирующего электролита между поверхностью и жидкостью. Третий тип — полная адсорбция стабилизирующего электролита (случай, принимаемый в теории Паули). Не следует отрицать возможности этого третьего случая, хотя он, вероятно, наблюдается сравнительно редко. Кроме того, еще нет достаточно обоснованных методов определения коэффициента распределения $\frac{h}{l}$ стабилизирующего электролита. Подобные системы являются равновесными, что необычайно затрудняет получение надежных результатов. Поясним это на двух примерах. Если представить схему строения мицеллы гидрата окиси железа по Паули



то в золе имеем гидролитическое равновесие:



При диализе или электродиализе, по мере удаления соляной кислоты, равновесие будет сдвигаться вправо вплоть до полного удаления соляной кислоты и получения в осадке чистого $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Отметим, что, по Каргину и Уайзеру, стабилизирующим электролитом в случае золь

гидрата окиси железа является соляная кислота, а не оксихлорид железа $FeOCl$, как полагал Паули. В случае отрицательного золь иодистого серебра, стабилизированного иодистоводородной кислотой, состав коллоидного раствора может быть представлен схемой:



По мере диализа или электродиализа из интермицеллярной жидкости удалится иодистоводородная кислота, что вызовет, во-первых, переход HJ с поверхности в жидкость, а во-вторых, переход ионов серебра с поверхности в жидкость. В конечном счете в результате электродиализа мы приходим к коллоидной системе следующего типа:



т. е. получаем коллоидную систему третьего типа. Золь коагулирует около $pAg = 8$, но возможно, что он существует в этих условиях, так как определение зоны неустойчивости Фервеем является приблизительным.

Резюмируем: мы можем сохранить схему Паули для строения мицеллы, но не для строения коллоидного раствора. Теория коллоидных растворов не может обойтись без рассмотрения распределения стабилизирующего электролита между поверхностью взвешенных частиц и интермицеллярной жидкостью.

Лиофильные коллоиды

§ 9. Лиофильные коллоиды характеризуются тем, что образование ими устойчивых золь происходит при простом взаимодействии с дисперсионной средой. Частицы лиофильных коллоидов сильно сольватированы, что указывает на ясно выраженное химическое взаимодействие между коллоидом и растворителем. Лиофильные коллоиды являются высокомолекулярными или высокополимерными соединениями, что может быть доказано рядом методов. К лиофильным коллоидам принадлежит большинство веществ биологического происхождения, имеющих огромное промышленное значение. Такими веществами являются: белки (желатина, клей и т. д.), крахмал и другие полисахариды, целлюлоза и ее производные, дубильные вещества, каучук и балата, гуттаперча, гуминовые кислоты и др. К лиофильным коллоидам относится и ряд синтетических продуктов: красители, пластмассы, полистиролы, полиоксиметилены, поливинилацетаты и др. Изучение строения свойств и образования высокомолекулярных соединений представляет исключительный интерес для биолога, техника, химика и др. Можно указать на промышленность синтетических каучука, смол, лаков, шелка и др. Для почвоведов интерес к этой группе коллоидов связан с изучением условий образования, строения, свойств гуминовых кислот в почвах, которые являются высокомолекулярными соединениями; особенно это справедливо для комплексов гуминовых кислот и алюмосиликатов, лигнина и протеинов и др.

У лиофильных коллоидов форма частиц обычно палочкообразная или нитевидная, что является причиной появления многих свойств лиофильных систем, резко отличающихся от свойств лиофобных систем. В изучении лиофильных коллоидов основные результаты получены Мейером, Штаудингером, Гессом, Герцогом, Катц и др.

Высокий молекулярный вес лиофильных коллоидов может быть определен различными методами. Сведберг и сотрудники, применяя метод ультрацентрифуги, определили молекулярный вес ряда белковых веществ; их результаты приведены в таблице 82.

Таблица 82

Молекулярные веса белковых веществ

Вещество	Молекулярный вес
Казеин по Гаммерстену	375 256 ± 11 000
Казеин по Ван-Слайку и Бакеру	70 000 до 100 000
Амандин	208 000 ± 5 000
Эксцельсин	212 000 ± 5 000
Глобулин	138 000
Протеин (волосы)	35 000
Яичный альбумин (куриные яйца)	34 500
Гемоглобин (лошадиная кровь) .	68 000
Серум-альбумин »	67 500
Серум-глобулин »	103 800
Амандин (мигдаль)	208 000
Эдестин »	208 000
Легумин (вика)	203 000
Гемоглобин »	2 000 000

Из таблицы 82 видно, что молекулярный вес белков равняется нескольким десяткам и сотням тысяч.

Марк подошел к определению молекулярного веса лиофильных коллоидов, пользуясь измерениями осмотического давления зольей. В лиофильных зольях осмотическое давление растет быстрее, чем концентрация. Причина этого лежит в сольватации частиц лиофильных коллоидов. В силу этого фактический объем, в котором находятся частицы, меньше, чем общий объем системы. Поэтому в закон Вант-Гоффа необходимо внести поправку, аналогичную поправке Ван-дер-Ваальса. Исходя из этого, Марк дает следующее уравнение для осмотического давления зольей лиофильных коллоидов:

$$P(v - mb) = RT \frac{m}{M}, \quad (I)$$

где m — навеска коллоида в граммах на v литров золя, M — молекулярный вес коллоида, b — объем растворителя, выраженный в долях от литра, соединенный с 1 г коллоида. Измеряя осмотическое давление и подбирая b так, чтобы M было постоянным, мы, с одной стороны, определяем молекулярный вес коллоида, а с другой — сольватацию частиц коллоида. В таблице 83 приведены данные Марка по определению молекулярного веса каучука в хлорбензоле.

m г/л	Высота подъема (в см)	Значение b	Молекулярный вес M
20,97	8,20	0,0336	186 000
15,50	3,75		185 000
10,21	1,80		185 000

Из этих данных видно, что молекулярный вес каучука равняется 185 000; с другой стороны, сольватация частиц его очень велика; так как $b=0,0336$, то это означает, что с 1 г каучука связано 33,6 см³ растворителя.

Оригинальный метод определения молекулярного веса лиофильных коллоидов дал Штаудингер. Он эмпирически установил простой закон для вязкости зелей высокомолекулярных веществ, молекулы которых имеют палочкообразную или нитевидную форму. Этот закон может быть представлен следующей формулой:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k \cdot c \cdot M, \quad (II)$$

где η — вязкость золя, η_0 — вязкость чистого растворителя, M — молекулярный вес коллоида, k — константа, характерная для данного полимера-гомологического ряда, и c — основномолярная концентрация. Основномолярной концентрацией Штаудингер называет количество вещества в граммах на литр раствора, соответствующее весу основной молекулы. Так, например, для углеводородов основной молекулой является группа CH_2 (вес 14 г. Следовательно, при изучении вязкости растворов углеводородов следует брать 14 г углеводорода на 1 л раствора (1,4% раствор). Результаты, полученные при изучении высокомолекулярных соединений с известной длиной цепи, Штаудингер перенес затем на изучение ряда высокомолекулярных веществ (каучук, балата, целлюлоза и др.). Некоторые из его результатов приведены в таблице 84.

Таблица 84

Молекулярный вес и длина цепи наиболее высокомолекулярных продуктов

Вещество	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$	Основная молярная концен-трация c	Содержание (в %)	$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c}$	k	Средний молекулярный вес	Средняя степень полимеризации	Число атомов в цепи	Длина цепи
Каучук . . .	0,380	0,010	0,068	38,0	$3,0 \cdot 10^{-4}$	125000	1 800	7 200	8 100
Балата . . .	0,386	0,025	0,17	15,0	$3,0 \cdot 10^{-4}$	50000	750	3 000	3 400
Целлюлоза .	0,307	0,0025	0,040	121,4	$10 \cdot 10^{-4}$	120000	750	3 800	3 900
Триацетилцеллюлоза . . .	0,284	0,0025	0,072	113,6	$11 \cdot 10^{-4}$	103000	360	1 800	1 900

Эти измерения показывают, что в золях лиофильных коллоидов содержатся чрезвычайно большие молекулы, длина которых может достигать 1 μ . В двух других направлениях эти нитевидные молекулы имеют размеры обыкновенных малых молекул.

Нитевидная форма высокомолекулярных соединений была подтверждена рентгеновским исследованием.

Естественный невулканизированный каучук в нерастянутом состоянии показывает типичный спектр аморфного вещества. При упругом растяжении, когда оно превышает 75 $\%$, каучук дает рентгенограмму кристаллического вещества. По прекращении растяжения он снова становится аморфным; этот процесс можно повторять многократно. Рентгеновская диаграмма растянутого каучука указывает не только на его кри-

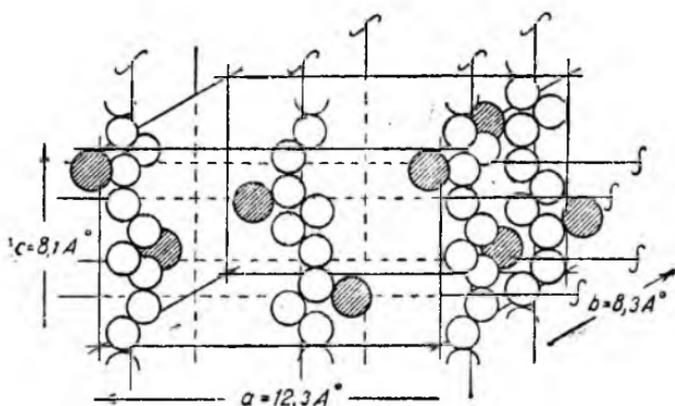
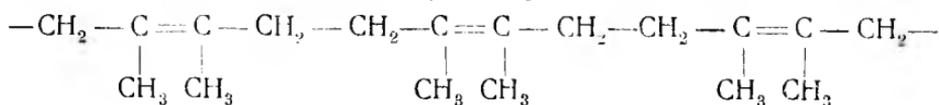
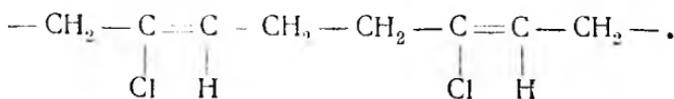


Рис. 132. Расположение молекул в элементарной ячейке растянутого каучука.

сталлическую структуру, но и на ясно выраженное волокнистое строение. На рисунке 132 показана схема расположения молекул в элементарной ячейке растянутого каучука. Нитевидную форму имеют и частицы синтетического каучука. Так в метил-каучуке цепь имеет строение, где метильные группы расположены равномерно в виде боковых цепей:



В изопреновом каучуке метильные группы не всегда расположены на одинаковых местах в цепи. Поэтому углеводородные цепи изопренового каучука труднее упорядочиваются в кристаллическую решетку. Хлоропреновый каучук Каротерса имеет строение:



Этот каучук дает при растяжении хорошую диаграмму волокнистой структуры. Поэтому следует признать, что хлоропреновый каучук ближе к естественному, чем изопреновый.

Наименее изученными рентгенографически являются белки, что вызвано нерезкостью рентгеновских спектров, даваемых ими. Молекулы белков также нитевидны.

Одним из первых изученных белков был фиброин шелка. Рентгенограмма фиброина указывает на волокнистую структуру. На рисунке 133 приведено положение полипептидных цепей в элементарной ячейке фиброина.

Рентгенограммы желатинны показывают, что она почти нацело состоит из кристалликов. В растянутом виде желатинна приобретает волокнистую структуру. С кристаллической структурой желатинны находится в связи и ее способность к желатинированию. Желатинна, нагретая продолжительное время в водном растворе, теряет способность к желатинированию; рентгенограмма указывает на аморфное строение этой желатинны.

Указанные особенности структуры высокомолекулярных соединений или лиофильных коллоидов в основном определяют их свойства.

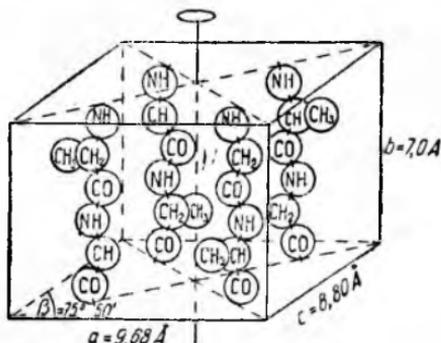
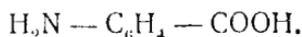


Рис. 133. Положение полипептидных цепей в элементарной ячейке фиброина.

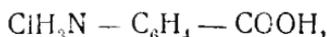
Строение мицеллы белковых веществ

§ 10. С химической стороны белки ведут себя как аминокислоты. Поведение мицелл белков может быть понято, если мы разберем свойства чистых аминокислот. Аминокислоты являются амфотерными электролитами. Как известно, мы называем амфотерным электролитом вещество, которое может электролитически диссоциировать на водородные или гидроксильные ионы и ион, представляющий остаток кислоты. Степень диссоциации амфотерного электролита определяется концентрацией водородных ионов во внешней среде.

Возьмем аминокислоту:



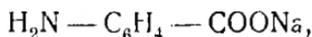
В сильных растворах, например в соляной кислоте, она, взаимодействуя с ней, образует соль:



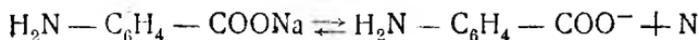
которая диссоциирует на ионы:



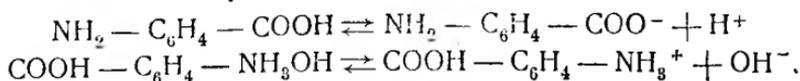
В сильнощелочных растворах, например в едком натре, она образует соль:



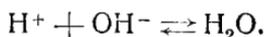
которая диссоциирует на ионы:



Аминокислоты, следовательно, находятся в равновесии как с водородными, так и с гидроксильными ионами. Для диссоциации аминокислоты в щелочном и кислом растворах мы получаем следующие формулы:



С другой стороны, водородные ионы и гидроксильные ионы находятся в водном растворе в равновесии:



Отсюда получаем три уравнения:

$$\frac{C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{R}^-}}{C_{\text{A}}} = K_a \quad (\text{III})$$

$$\frac{C_{\text{OH}^-} \cdot C_{\text{R}^+}}{C_{\text{A}}} = K_b \quad (\text{IV})$$

$$C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = K_w, \quad (\text{V})$$

где C_{R^-} и C_{R^+} — концентрации аниона и катиона аминокислоты, C_{A} — концентрация недиссоциированных молекул аминокислоты, K_a — константа диссоциации аминокислот как кислот, K_b — константа диссоциации аминокислоты как оснований. Так как кислотный характер аминокислот выражен сильнее основного, то $K_a > K_b$.

Если в растворе аминокислоты концентрация положительных ионов равняется концентрации отрицательных ионов:

$$C_{\text{R}^+} = C_{\text{R}^-},$$

то электрический ток не вызывает перемещения молекул аминокислот в подобных системах. Это состояние получило название изоэлектрического состояния аминокислот.

Для рассматриваемого случая из уравнений (III) и (IV) получаем:

$$\frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{K_a}{K_b}. \quad (\text{VI})$$

Так как $K_a > K_b$, то концентрация водородных ионов в изоэлектрической точке должна быть больше, чем концентрация гидроксильных ионов. Поэтому изоэлектрический пункт аминокислот лежит в кислой области. Применяя уравнение (V), мы можем переписать уравнение (VI) так:

$$C_{\text{H}^+}^2 = \frac{K_a}{K_b} \cdot K_w. \quad (\text{VII})$$

Из этого уравнения вытекает, что в изоэлектрической точке концентрация водородных ионов определяется константами диссоциации аминокислоты K_a и K_b и константой диссоциации воды, т. е. изоэлектрическая точка зависит только от концентрации водородных ионов (независимо от нормальности аминокислоты).

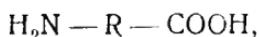
С нейтральными солями аминокислоты практически не реагируют.

Растворы белков несколько отличаются от растворов аминокислот в отношении их физико-химических свойств. Эти различия служат

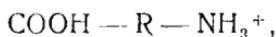
существенным доказательством того, что растворы белков являются коллоидными. Согласно уравнению, изоэлектрический пункт амфотерного электролита не зависит от его концентрации. Это, однако, справедливо только в случае молекулярной дисперсии. Если частицы амфотерного электролита коллоидно-дисперсны, то изоэлектрический пункт их должен зависеть от концентрации. Это и наблюдается на растворах белков. Концентрация водородных ионов в изоэлектрической точке меняется с концентрацией белка. Следовательно, молекула частицы белка состоит из большого числа химических молекул, из которых только часть находится на поверхности частицы. Так как взаимодействовать с раствором могут только молекулы, находящиеся на поверхности частицы, то изоэлектрическое состояние будет достигаться при тем большей концентрации водородных ионов, чем большей является концентрация белковых частиц.

Совершенно очевидно, что в изоэлектрической точке белки характеризуются минимумом электропроводности и заряд гранулы их практически равняется нулю.

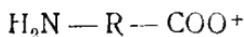
Белок, приготовленный тщательным и продолжительным электродиализом, обнаруживает очень слабое передвижение в электрическом поле, т. е. заряд его частиц незначителен. В кислом растворе белок приобретает положительный заряд, в щелочном — отрицательный. Если белку придать общую формулу:



то при подкислении он реагирует как основание своей аминогруппой:



что приводит к образованию положительно заряженных гранул белка. В щелочном растворе белок реагирует своей карбоксильной группой как кислота:



с образованием отрицательно заряженных гранул белка.

При прибавлении все возрастающих количеств кислоты или щелочи оказываются способными к реакции все большие и большие количества аминогрупп и карбоксильных групп. По мере прибавления кислоты или щелочи заряд гранулы очень сильно возрастает и может дойти до 50 на одну гранулу. Однако это возрастание заряда происходит только до некоторой концентрации кислоты или щелочи. По обе стороны от изоэлектрического пункта положительный или отрицательный заряд достигает своего максимума при некоторой концентрации кислоты или щелочи. По достижении максимума заряда в кислой области дальнейшее прибавление соляной кислоты уже не вызывает повышения заряда гранулы, так как благодаря электростатическому взаимодействию все большее число ионов хлора будет прочно связываться с гранулой. Иначе говоря, ионы хлора, находящиеся в диффузном слое, постепенно связываются в слой Гельмгольца. Этот процесс, кроме того, должен сопровождаться дегидратацией гранулы и противоионов. В конце концов повышение концентрации водородных ионов приведет к потере гранулой ее заряд

аследствие электростатического сжатия двойного электрического слоя, что приведет к выпадению белка из раствора. В этом и состоит коагуляция белков сильными кислотами.

При прибавлении все возрастающих количеств щелочи заряд гранулы белка быстро достигает максимума, а затем в силу электростатического сжатия двойного электрического слоя заряд начинает падать, достигает нуля, и белок выпадает из раствора.

Таким образом, минимум устойчивости в случае белковых молекул наблюдается в изоэлектрической точке, в сильнокислой области и в сильнощелочной. Максимум устойчивости наблюдается влево и вправо от изоэлектрического пункта.

Эти соображения могут быть проверены измерениями электропроводности. Электропроводность определяется числом гранул и числом противоионов. Следовательно, можно ожидать, что в изоэлектрическом пункте и в точке коагуляции белка под влиянием прибавленной кислоты электропроводность должна быть минимальной. В точке, соответствующей



Рис. 134. Электропроводность лиофильного коллоида как функция pH.

электролитической диссоциации наибольшего числа NH_3Cl -групп, должен быть максимум электропроводности. Это действительно подтверждается, как видно из рисунка 134.

У мицелл типа белка ионогеном является какая-нибудь химическая группа (аминогруппа или карбоксильная группа). Эти единицами валентности. Таким образом, у мицелл подобного типа нельзя говорить о молекулах ядра и о молекулах ионогена. Заряд гранулы у этих коллоидов обусловлен не диссоциацией молекул ионогена, а диссоциацией ионогенных групп.

Коллоидные системы, образованные белками, принадлежат к гидрофильным коллоидам и в общем случае — к лиофильным коллоидам. Существенные различия между лиофобными и лиофильными коллоидами мы разберем в следующем параграфе.

Вязкость лиофобных и лиофильных золей

§ 11. Измерение вязкости коллоидных растворов впервые произвел Грэм. При исследовании золей кремневой кислоты он показал, что происходит непрерывное увеличение вязкости этих золей со временем, что представляет основное свойство желатинирующихся золей. Эти же явления могут быть наблюдаемы и у золей желатины.

Измерения вязкости золей приобрели очень важное значение при изучении природы коллоидных растворов, хотя интерпретация значительной части полученного материала и в настоящее время затруднительна.

Вязкость суспензий или лиофобных золей зависит только от концентрации и не зависит от их предшествующей истории. Так как концентрация лиофобных золей очень мала, то разница между вязкостью чистой дисперсионной среды и вязкостью золя настолько незначительна,

что лежит в пределах ошибки наблюдений. Там, где можно достичь сравнительно больших концентраций золя, наблюдается возрастание вязкости золя с концентрацией его.

Первую попытку теоретически вывести зависимость золь от их концентрации предпринял Эйнштейн. Рассматривая суспензию из твердых шаров, взвешенных в вязкой жидкости, причем полагая, что общий объем шаров мал по сравнению с объемом жидкости (и, следовательно, шары находятся на больших расстояниях так, что между ними отсутствует взаимодействие), Эйнштейн пришел к следующему уравнению:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\varphi. \quad (\text{VIII})$$

В этом уравнении η — вязкость золя, η_0 — вязкость чистой дисперсионной среды и φ — отношение объема дисперсной фазы к общему объему дисперсной системы. Интересно то, что в уравнение (VIII) не входит радиус частицы, и, следовательно, вязкость увеличивается пропорционально концентрации.

Банселен определил вязкость суспензий гуммигута, приготовленных по способу Перрена и содержащих шарики радиусом 0,3 μ , 1 μ , 2 μ и 4 μ . Радиус частицы не оказывает влияния на вязкость суспензий, которая представляет линейную функцию концентрации. Опытные данные приведены в таблице 85. Суспензия содержит частицы, радиус которых 0,3 при 20°, причем вязкость воды при этой температуре принята за единицу.

Таблица 85

φ	$\frac{\eta}{\eta_0}$	φ	$\frac{\eta}{\eta_0}$
0,00	1,0000	0,53	1,0128
0,09	1,0020	0,66	1,0167
0,24	1,0069	1,05	1,0276
0,33	1,0083	2,11	1,0570

Коэффициент пропорциональности для исследованных суспензий гуммигута колеблется от 2,5 до 2,9.

Следовательно, в тех случаях, где отсутствует взаимодействие между мицеллами и растворителем и растворы достаточно разбавлены, формула Эйнштейна применима.

На рисунке 135 представлено изменение относительной вязкости:

$$\frac{\eta}{\eta_0},$$

где η — вязкость золя, η_0 — вязкость дисперсионной среды для золь серы по Одну.

Кривая А относится к частицам, размеры которых примерно 5 μ , кривая В — к частицам, размеры которых приблизительно 100 μ (см. табл. 86).

Таблица 86

Процент дисперсной фазы	Вязкость золя А	Вязкость золя В
5	1,20	1,30
10	1,50	1,72
15	2,00	2,38
20	2,75	3,63

На рисунке 136 представлена зависимость относительной вязкости от концентрации для золя гликогена.

Данные Одена над золями серы показывают, что при одинаковых концентрациях золь вязкость в растворах, содержащих частицы меньших размеров, больше, чем вязкость растворов, содержащих частицы больших размеров.

При изучении же золь гидрофильных коллоидов, у которых может быть достигнута сравнительно большая концентрация, наблюдается зависимость относительной вязкости от объема. Эти отклонения наблюдаются там, где не выполнено основное условие применимости уравнения Эйнштейна, т. е. система не является достаточно разбавленной. Кроме того, формула Эйнштейна не будет применима в тех случаях, когда частицы золь сольватированы. Сольватация частиц увеличивает их эффективный объем и уменьшает объем свободного растворителя.

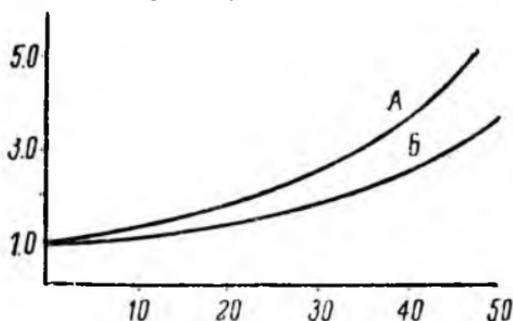


Рис. 135. Кривые зависимости относительной вязкости от концентрации золя серы по Одену:

A — амикроскопические, B — субмикроскопические частицы, ось абсцисс — граммы в 100 см³ золя.

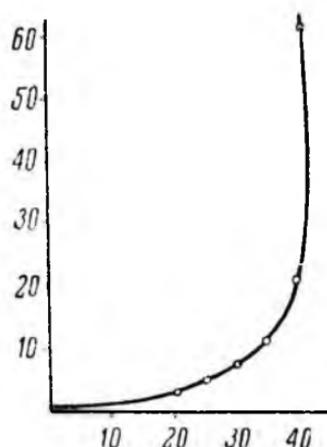


Рис. 136. Кривая зависимости относительной вязкости от концентрации для золя гликогена.

Поэтому Фикенчер и Марк в уравнение Эйнштейна вводят ϕ — отношение объема дисперсной фазы к объему свободного растворителя. Тогда уравнение Эйнштейна принимает следующий вид:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \phi, \quad (IX)$$

или:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5 \frac{\varphi}{1 - \varphi}. \quad (X)$$

Из этого уравнения легко вычислить величину φ :

$$\frac{f}{1 + f} = \varphi, \quad \text{где } f = \frac{\eta - \eta_0}{2,5\eta_0} \quad (XI)$$

а, следовательно, и сольватацию мицелл.

Из приведенных данных Одена, если предположить, что толщина водной пленки одинакова для частиц обоих размеров, можно вычислить

толщину водной пленки. В самом деле, увеличение эффективного объема, получаемое из формулы Эйнштейна, будет пропорционально полной поверхности частиц и очевидно больше для золя с малыми частицами. Расчет дает для толщины пленки величину 0,87 μ , что весьма вероятно. Однако так как не существует других методов для проверки этой величины, то она не может считаться твердо установленной.

Оствальд высказал предположение, что относительная вязкость должна зависеть от заряда гранулы. Это предположение оказалось справедливым, и Смолуховский теоретически вывел следующее уравнение для заряженных частиц:

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + 2,5 \varphi \left[1 + \frac{1}{\zeta r^2} \left(\frac{D \zeta}{2\pi} \right)^2 \right] \right\}. \quad (\text{XII})$$

В этом уравнении κ — удельная электропроводность жидкости, r — радиус мицелл, ζ — разность потенциалов в двойном слое мицеллы, т. е. электрокинетический потенциал, D — диэлектрическая постоянная жидкости. Уравнение Смолуховского показывает, что относительная вязкость возрастает с увеличением ζ -потенциала. Это увеличение связано с тем, что если частицы заряжены, то их как бы окружает сфера отталкивания, что приводит к эффективному увеличению объема. С другой стороны, увеличение ζ -потенциала связано с увеличением концентрации противоионов в диффузном слое, что вызывает возрастание сольватации и следовательно, увеличение объема мицеллы. Параллельно с возрастанием ζ -потенциала увеличивается и удельная электропроводность жидкости. Но так как ζ растет быстрее, чем κ , то в результате увеличение заряда гранулы приводит к возрастанию относительной вязкости. Радиус частицы входит в знаменатель, и, следовательно, уменьшение радиуса частиц вызывает возрастание относительной вязкости, что подтверждается на опыте.

Перейдем теперь к рассмотрению вязкости лиофильных золой. Вязкость лиофильных золой очень сильно зависит от концентрации. На диаграмме (рис. 137) представлены кривые зависимости относительной вязкости от концентрации золой протеннов, полученные Чинком.

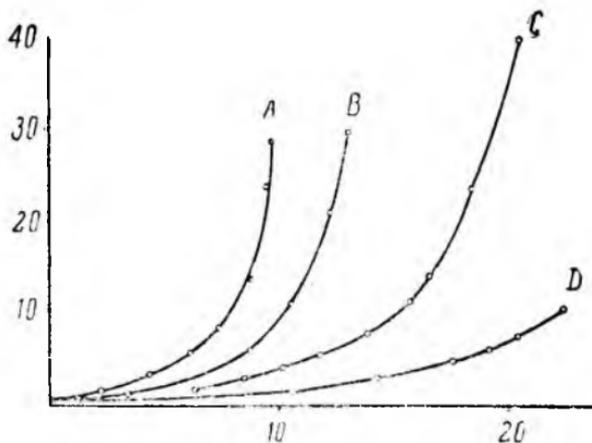


Рис. 137. Кривые зависимости относительной вязкости от концентрации для золой протеннов.

В области небольших концентраций вязкость растет сначала незначительно, а затем очень быстро кривые идут вверх. Линейной зависимости от концентрации не имеется. Далее, вязкость золой лиофиль-

ных золой очень сильно зависит от концентрации. На диаграмме (рис. 137) представлены кривые зависимости относительной вязкости от концентрации золой протеннов, полученные Чинком.

В области небольших концентраций вязкость растет сначала незначительно, а затем очень быстро кривые идут вверх. Линейной зависимости от концентрации не имеется. Далее, вязкость золой лиофиль-

ных коллоидов очень сильно зависит от температуры. На рисунке 138 дана кривая зависимости вязкости золя казеината натрия от температуры. По измерениям Чика и Мартина, при повышении температуры относительная вязкость зольных лиофильных коллоидов падает очень быстро.

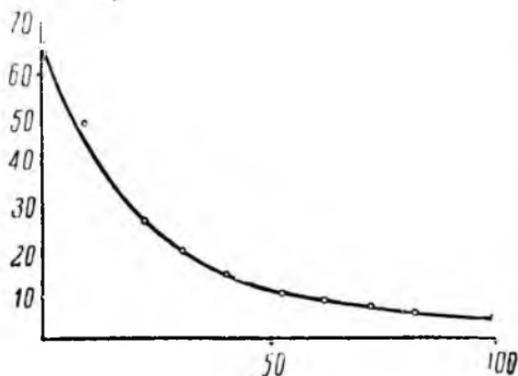


Рис. 138. Кривая зависимости относительной вязкости от температуры для золя казеината натрия.

Наконец, вязкость лиофильных зольных зависит от их предшествующей истории, т. е. способа приготовления, и меняется со временем. Обычно с течением времени относительная вязкость увеличивается. На рисунке 139 приведена кривая возрастания относительной вязкости золь желатины при 25° со временем по измерениям Левитеса.

Уравнение Эйнштейна не может быть приложено к изменению

относительной вязкости лиофильных коллоидов, так как: 1) мицеллы лиофильных коллоидов очень сильно гидратированы (сольватированы); 2) объем мицелл сравним с объемом свободного растворителя. Поэтому Гатчек разобрал вопрос о вязкости дисперсных систем, у которых объем дисперсной фазы составляет не менее 50% общего объема системы, причем частицы имеют призматическую форму. Между частицами дисперсной фазы заключены частицы дисперсионной среды. Схематически это переложено на рисунке 140.

В этом случае отношение общего объема дисперсной системы к объему дисперсной фазы, обозначенное через $\frac{1}{\varphi}$, будет равняться:

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{\eta}{(\eta - \eta_0)^3} \quad (\text{XIII})$$

Применяя приведенное уравнение Гатчека, можно определить сольватацию частиц дисперсной фазы. Применяя это уравнение к золю казеина, Гатчек показал, что 1 г казеина связывает около 9 г растворителя (воды). Уравнение Гатчека применимо также и к вязкости золь желатины.

Тревен изучил вязкость суспензии красных кровяных шариков. Данные Тревена приведены в таблице 87: η — вязкость суспензии, φ — определенная центрифугированием суспензии в калиброванных трубках, φ — вычисленная по формуле Гатчека (см. табл. 87).

Согласие между вычисленными и измеренными значениями величины удовлетворительно, тем более, что экспериментальная ошибка определения объема дисперсной фазы примерно того же порядка.

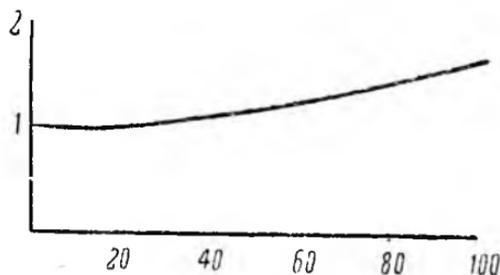


Рис. 139. Увеличение относительной вязкости золя желатины при 25° со временем (в минутах).

η	φ опытн.	φ выч.	η	φ опытн.	φ выч.
4,42	0,470	0,462	7,10	0,625	0,635
4,96	0,515	0,500	11,13	0,735	0,745
4,97	0,521	0,510	15,05	0,791	0,789
6,01	0,583	0,580	30,50	0,905	0,910
6,53	0,593	0,608			

Определенные по различным уравнениям величины сольватации лиофильных коллоидов оказываются очень большими. Количество растворителя, удерживаемое веществом дисперсной фазы, по весу превосходит в десятки раз вес дисперсной фазы. Так как подобные величины сольватации не могут быть объяснены исключительно ориентировкой диполей растворителя у полярных групп, то столь большую сольватацию следует рассматривать как результат действия специфического химического взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

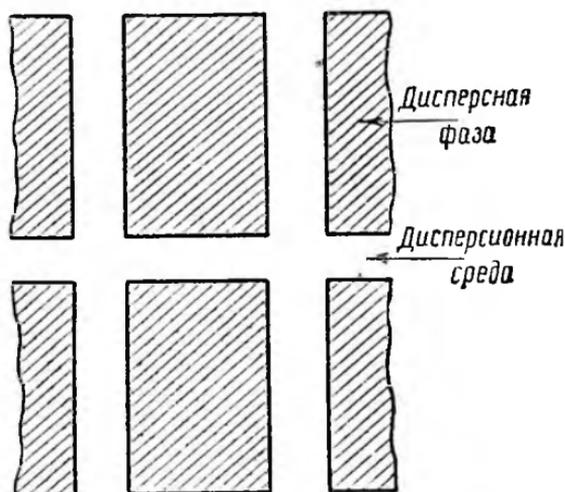


Рис. 140. Схема расположения частиц лиофильного коллоида в золе.

Выше была приведена формула Смолуховского для зависимости относительной вязкости от заряда гранулы. Если изучать вязкость лиофильных коллоидов типа белка, то очевидно, что минимум вязкости будет наблюдаться в изоэлектрической точке, в сильнокислой и в сильнощелочной области. Максимум же вязкости будет падать на точку, соответствующую ионизации максимального числа ионогенных групп. На рисунке 141 приведена кривая вязкости золя сывороточного альбумина, концентрация которого по весу равняется 1% в присутствии соляной кислоты. Если сравнить рисунки 134 и 141, то можно убедиться, что максимум вязкости соответствует максимуму электропроводности, что вполне понятно, так как обе величины определяются зарядом гранулы. Таким образом, можно исследовать электрические явления в золях лиофильных коллоидов, изучая вязкость, что весьма важно, так как непосредственные наблюдения электрофореза лиофильных зелей трудны ввиду бесцветности их.

Формула Смолуховского делает понятными изменения вязкости лиофильных коллоидов, вызываемые прибавлением электролитов. При прибавлении электролитов вязкость лиофильных коллоидов сильно падает,

а затем практически не меняется. На рисунке 142 приведена кривая измерения вязкости золь агар-агара в зависимости от концентрации хлористого бария. В области малых концентраций кривые изменения вязкости сильно напоминают кривые изменения поверхностного натяже-

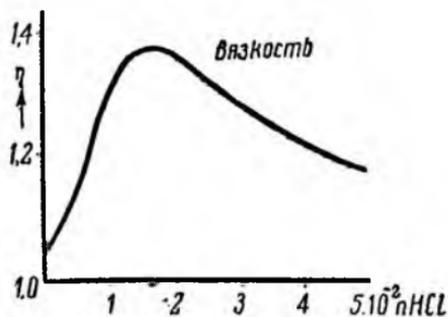


Рис. 141. Вязкость 1% сыровоточного альбумина в зависимости от pH.

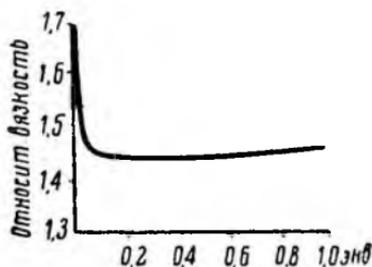


Рис. 142. Вязкость золь агар-агара в зависимости от концентрации хлористого бария.

ния воды, производимые действием капиллярно-активных веществ. Это указывает на родственный характер обоих процессов. Повидимому, эффект изменения вязкости лиофильных коллоидов зависит от адсорбционных процессов. Рассматривая приведенные кривые, мы видим, что изменение вязкости очень сильно зависит от валентности катионов. Так как золь агар-агара заряжен отрицательно, то, следовательно, эффект изменения вязкости вызывается положительно заряженными ионами. При прибавлении электролитов к золь агар-агара происходит замена противоионов агар-агара на катионы введенного электролита. Одновременно с этим происходит сжатие двойного электрического слоя. Так как многовалентные ионы сильнее адсорбируются, чем одновалентные, а с другой стороны, сжатие двойного электрического слоя, производимое многовалентными ионами, также сильнее, чем в случае одновалентных ионов, то с увеличением валентности адсорбируемого иона относительная вязкость при данной концентрации электролитов должна быть тем меньше, чем больше валентность адсорбируемого иона, что и подтверждается (рис. 143).

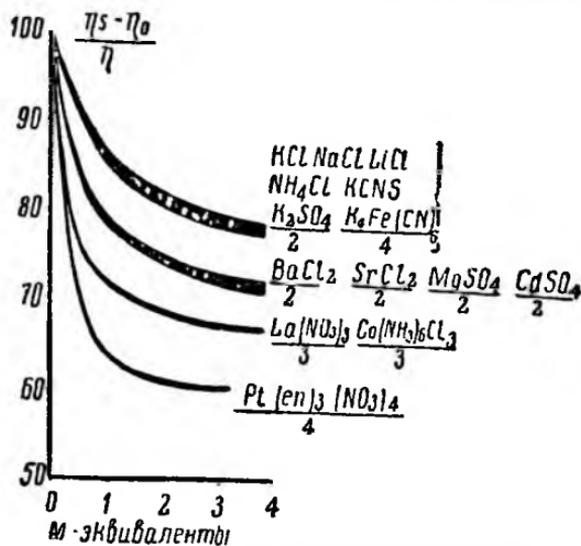


Рис. 143. Изменение относительной вязкости золь от прибавления солей.

Заканчивая на этом изложение вопросов вязкости коллоидов, необходимо подчеркнуть важность этого метода для характеристики свойств

лиофильных коллоидов. В последнее время измерение вязкости в руках Штаудингера дало очень ценные заключения о природе высокомолекулярных соединений, имеющих большое промышленное значение (каучук, целлюлоза и т. д.).

Лиофобные и лиофильные коллоиды

§ 12. К лиофобным коллоидам относятся многие суспензоиды, т. е. системы, состоящие из жидкой дисперсионной среды и твердой дисперсной фазы. К лиофильным коллоидам можно отнести многие эмульсоиды, т. е. системы, образованные из жидкой дисперсионной среды и жидкой дисперсной фазы. Однако не следует ставить знак равенства между суспензоидами и лиофобными коллоидами или между эмульсоидами и лиофильными коллоидами, так как обе классификации несовместимы друг с другом, будучи построены на различных принципах. Различия между лиофобными и лиофильными коллоидами в основном сводятся к следующему:

1. Золи лиофобных коллоидов, к которым принадлежат золи металлов гидратов окиси и неорганических солей, обладают практически теми же физическими свойствами, что и свойства чистой дисперсионной среды. Так, например, понижение точки замерзания и осмотическое давление золей лиофобных коллоидов очень малы. Вязкость золей лиофобных коллоидов не отличается от вязкости чистой дисперсионной среды. Наоборот, лиофильные коллоиды существенно изменяют свойства дисперсионной среды. Особенно характерным является изменение вязкости дисперсионной среды, происходящее при диспергировании в ней лиофильного коллоида. Высокая вязкость золей лиофильных коллоидов представляет существенное отличие их от золей лиофобных коллоидов.

2. Очень существенное различие между лиофобными и лиофильными коллоидами заключается в отношении их к электролитам. У лиофобных коллоидов осаждение вызывается минимальными концентрациями электролитов, в то время как для лиофильных коллоидов необходимы очень большие концентрации электролитов, вызывающие тот же эффект. Другое существенное различие сводится к тому, что осаждение лиофильных коллоидов является обратимым процессом, в то время как осаждение лиофобных коллоидов представляет процесс необратимый. Поэтому суспензоиды, как лиофобные коллоиды, называются также необратимыми коллоидами. Лиофильные коллоиды называются обратимыми коллоидами.

3. Существенное различие имеется в ультрамикроскопической картине обеих групп коллоидов. Большинство лиофобных коллоидов дает отчетливо выраженные ультрамикроскопические изображения светлых точек, находящихся в броуновском движении. У лиофильных коллоидов наблюдается обычно рассеянное свечение.

4. У лиофобных коллоидов противоионы возникают при диссоциации молекул ионогена, расположенных на поверхности коллоидной частицы и отличных от молекул ядра.

У лиофильных коллоидов нельзя выделить образование, подобное ядру у мицеллы лиофобного коллоида. Противоионы у лиофильного

коллоиды возникают при диссоциации ионогенных групп. Эта диссоциация определяется концентрацией водородных ионов в дисперсионной среде.

5. У лиофобных коллоидов влияние сольватации на устойчивость сравнительно невелико. Это влияние косвенное и проявляется благодаря сольватации противоионов. У лиофильных коллоидов сольватирована вся частица. Особенно отчетливо различие между сольватацией лиофобных и лиофильных коллоидов проявляется при изучении вязкости.

6. Электрические свойства лиофобных и лиофильных коллоидов совершенно различны. Лиофобный коллоид имеет заряд определенного знака, определяемый методом его получения. Изменение знака заряда лиофобного коллоида может быть вызвано совершенно особыми методами. Между тем у лиофильных коллоидов очень легко происходит изменение знака заряда, так как они заряжаются положительно при концентрации водородных ионов большей, чем концентрация водородных ионов в изоэлектрической точке, и отрицательно — при концентрации водородных ионов меньшей, чем в изоэлектрической точке. Наличие изоэлектрического пункта и двух максимумов устойчивости является характерным признаком лиофильных коллоидов.

7. Золи лиофобных коллоидов в изоэлектрической точке неустойчивы. Золи лиофильных коллоидов — устойчивы. Эти соотношения имеют место в большинстве случаев, но не всегда. Так, например, золь кремнекислоты, причисляемой к лиофобным коллоидам, стабилен в изоэлектрическом состоянии. Золь казеина, причисляемый к лиофильным коллоидам, неустойчив в изоэлектрическом состоянии. На основании этого мы можем дать следующую ориентировочную классификацию коллоидных растворов:

Группа коллоидов	Устойчивость в изоэлектрическом состоянии	Примеры зольей
I. Лиофобные	Неустойчивы	AgJ, Fe(OH) ₃ и др.
II. Лиофобные	Устойчивы	SiO ₂
III. Лиофильные	Неустойчивы	Казеин
IV. Лиофильные	Устойчивы	Белки

Первая группа — типичные лиофобные коллоиды (I). Вторая группа — типичные лиофильные коллоиды (IV). Третья группа — промежуточные (казеин, кремнекислота).

ИЗМЕНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ

Понятие агрегативной неустойчивости

§ 1. В предыдущем изложении неоднократно подчеркивалось, что существенным отличительным признаком коллоидно-дисперсных систем от молекулярно- и ионно- дисперсных является их относительно малая устойчивость. Всякая мицелла представляет некоторый агрегат более или менее простых молекул, характерный для данного золь только в данный момент и для совершенно определенных условий. Изменение условий влечет изменения в размерах. Поэтому говорят об агрегативной неустойчивости золь (Песков).

Когда в силу тех или иных изменений условий мицеллы золь получают возможность приходить между собой в соприкосновение, они соединяются друг с другом и образуют более крупные частицы. Этот процесс укрупнения носит название коагуляции.

Если коагуляция заходит далеко, то частицы настолько укрупняются и золь настолько теряет свою устойчивость, что коллоидно-растворенное вещество начинает быстро выпадать из раствора.

Этот процесс называется седиментацией.

Заметим, что седиментация совершается во взвесах или в золях любой степени дисперсности, но при «полной» коагуляции; когда из многих отдельных коллоидных частиц образовались крупные агрегаты, она совершается очень быстро и служит явным признаком этой коагуляции.

Поскольку главным условием устойчивости золь необратимых коллоидов является их электрический заряд, постольку и основным методом их коагулирования будут различные приемы лишения их зарядов. Чаще всего с этой целью пользуются воздействием на золь различными электролитами.

Изоэлектрическое состояние

§ 2. В главе об электрических свойствах коллоидов были изложены различные способы определения знака и величины потенциала коллоидной частицы относительно среды.

По известной формуле:

$$U = \frac{D}{4\pi\eta} \zeta \cdot \frac{1}{(300)^2},$$

примененной при исследовании многих золей, выяснилось, что электрокинетический потенциал устойчивых золей приблизительно равен 70 милливольтам.

В 1900 г. Гарди обнаружил, что при воздействии на исследуемый им золь электролитами все более и более высокой концентрации скорость электрофореза постепенно все сильнее убывала и доходила до нуля.

Поскольку в опытах Гарди ни среда, D и η , ни приложенная к электродам разность потенциалов не изменялись, то в предыдущей формуле произведение $\frac{D}{4\pi\eta}$ остается постоянной и конечной величиной. Между тем опыт показывает, что $U=0$. Отсюда можно сделать лишь один вывод, что множитель ζ сделался равным нулю, т. е. что исчез двойной электрический слой мицеллы, что степень ее диссоциации стала равной нулю.

Это состояние дисперсной фазы, когда она не имеет или лишена заряда, носит название изоэлектрического состояния, или изоэлектрической точки, а та минимальная концентрация прибавляемого электролита, которая способна привести дисперсную фазу в изоэлектрическое состояние, называется порогом его концентрации.

Концентрация электролита, необходимая для приведения золя одного и того же вещества в изоэлектрическое состояние, различна и зависит от степени очистки золя, так что для мало днализированного золя порог концентрации электролита оказывается выше, как видно из таблицы 88.

Таблица 88

Состав золя гидрата окиси железа	Порог концентрации хлористого натрия
100 Fe(OH) ₃ · 0,75 Fe OCl	< 0,001
100 Fe(OH) ₃ · 2,00 Fe OCl	< 0,005
100 Fe(OH) ₃ · 3,33 Fe OCl	< 0,01
100 Fe(OH) ₃ · 6,66 Fe OCl	< 0,05
100 Fe(OH) ₃ · 8,33 Fe OCl	< 0,3

При относительно возрастающей ионогенной части мицелла имеет все больший заряд. В таблице 88 ионогенная часть золя окиси железа отнесена к 100 частям, и во втором столбце дан порог концентрации хлористого натрия.

В изоэлектрическом состоянии люфобные золи совершенно неустойчивы, и коллоидно-растворенное вещество выпадает в осадок.

Критический потенциал

§ 3. Многочисленные наблюдения явлений коагуляции показали, что еще до полного разряжения, до приведения в изоэлектрическое состояние золи уже полностью коагулируют. Это делается понятным из следующего. Мицеллы находятся в непрерывном движении и обладают кинетической энергией. Если энергия, под влиянием которой две мицел-

лы устремляются навстречу друг другу, меньше энергии отталкивания, возникающего благодаря одноименности заряда и его величины, то мицеллы не соединятся в агрегат. Но средняя кинетическая энергия остается неизменной (при одной и той же температуре), и для агрегации нет надобности, чтобы заряд стал равен нулю, нужно лишь, чтобы сила отталкивания оказалась меньше сил, заставляющих молекулы столкнуться. Потенциал, при котором эти силы равны, носит название критического потенциала. Во многих случаях критический потенциал равен 25—30 вольтам.

Правило Шульце — Гарди

§ 4. Если на золь с положительно заряженной дисперсной фазой действовать солями с одинаковыми анионами и разными катионами, например NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, KNO_3 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и т. д., то для полной коагуляции на определенный объем золя потребуется вести практически одно и то же число грамм-эквивалентов электролитов. При действии на золь с отрицательно заряженной дисперсной фазой одинаковое действие оказывают соли с одинаковыми катионами.

Если сравнивать действие на золь с положительно заряженной дисперсной фазой разных солей с одним и тем же катионом, но разными анионами, то окажется, что действие резко различно: чтобы скоагулировать один и тот же объем золя положительно заряженного гидрата окиси железа, нужно 9 миллимолей на 1 л хлористого калия и только 0,2 миллимоля сернокислого калия. Так же различно действие солей разных металлов одной и той же кислоты на отрицательно заряженную дисперсную фазу, например в гидрозоле сернистого мышьяка.

Из этих наблюдений можно вывести первую часть «правила Шульце — Гарди», а именно, на дисперсную фазу золя коагулирующим образом действует ион, несущий заряд, противоположный по знаку заряду дисперсной фазы.

Если сравнивать количественно действие разных ионов на дисперсную фазу золя, то легко убедиться, что одновалентные ионы действуют одинаково между собой, что двухвалентные — одинаково между собою и т. д., но что действие двухвалентных резко отличается от действия одновалентных, действие трехвалентных резко отличается от действия одновалентных и двухвалентных.

Поскольку для коагулирования требуется лишение дисперсной фазы ее заряда, или по крайней мере уменьшение этого заряда, можно было ожидать, что необходимые для коагуляции молярные концентрации электролитов, что их «пороги концентраций», должны изменяться обратно пропорционально валентности действующих ионов. Фактически наблюдаются иные отношения, и, по определению Фрейндлиха, двухвалентный ион действует не в 2, а в 50—70 раз сильнее одновалентного, а трехвалентный в 500 и иногда даже в 1 000 раз сильнее одновалентного. Это нарастание осаждающей способности ионов, опережающее нарастание заряда, составляет вторую часть правила Шульце — Гарди.

В таблицах 89 и 90 даются по Фрейндлиху осаждающие способности различных электролитов, причем термином «осаждающая способ-

ность» обозначается максимальная концентрация, еще не вызывающая быстрой полной коагуляции.

Таблица 89

Действие электролитов на отрицательный золь серпистого мышьяка (1,85 г/л)

Электролит	Осаждающая способность (в миллимолях на литр)	Электролит	Осаждающая способность (в миллимолях на литр)
CH ₃ COOK	110,0	MgCl ₂	0,72
KHCO ₃	86,0	MgSO ₄	0,81
LiCl	58,4	CaCl ₂	0,65
NaCl	51,0	SrCl ₂	0,635
KCl	49,5	BaCl ₂	0,69
KNO ₃	50,0	ZnCl ₂	0,685
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	65,6	UO ₂ (NO ₃) ₂	0,64
NH ₄ Cl	42,3	AlCl ₃	0,093
HCl	30,8	$\frac{1}{2}$ Al ₂ (SO ₄) ₃	0,096
Анилин хлористый	2,5	Al(NO ₃) ₃	0,095
Неофуксин	0,11	AlCl ₃	0,080

Таблица 90

Действие электролитов на положительный золь гидрата окиси железа (0,823 г/л)

Электролит	Осаждающая способность (в миллимолях на литр)	Электролит	Осаждающая способность (в миллимолях на литр)
NaCl	9,25	KNO ₃	12
KCl	9,0	K ₂ SO ₄	0,205
$\frac{1}{2}$ BaCl ₂	9,65	Tl ₂ SO ₄	0,22
KBr	12,5	MgSO ₄	0,195
KJ	16	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,195

Из приведенных в таблице чисел видно, что действительно одновалентные неорганические электролиты обладают приблизительно одинаковой осаждающей способностью, также приблизительно одинаковы между собой осаждающие способности двухвалентных или трехвалентных ионов, но действие одновалентных резко отличается от двухвалентных или трехвалентных.

Однако правило Шульце — Гарди имеет много ограничений. Как видно из таблицы 89, катион, связанный с органическим анионом, оказывает заметно более слабое действие на коллоиды (110 для уксуснокислого

калия против 50 в среднем); с другой стороны, органические катионы (анилин и неофуксин) действуют во много раз энергичнее любого из одновалентных неорганических катионов, в том числе даже водородного, также стоящего особняком.

В отношении действия анионов правило значности никак не объясняет очевидного различия между осаждающей способностью ионов хлора и, например, брома или иода, еще более резко проявляющегося по отношению к золю гидрата окиси алюминия, чем железа. Так, по измерению Ганна, осаждающие способности (в миллимолях на литр) по отношению к золю гидрата окиси алюминия равны: для KCl — 100, для KBr — 150, для KI — 300, а для салициловокислого калия — только 8.

Несоразмерность действия одновалентных и двух- или трехвалентных ионов с числом их зарядов Фрейндлих объясняет их различной способностью к адсорбированию дисперсной фазой.

В 1907 г. он предложил теорию, которая в общих чертах достаточно удовлетворительно объясняет внешнюю сторону явления.

Измерения Фрейндлиха показали, что кривые адсорбции многих неорганических электролитов довольно близки. Он делает допущение, что они совпадают.

В этом предположении одна и та же кривая, подобная изображенной на рисунке 144, будет кривой адсорбции для всех, независимо от их валентности, неорганических ионов, адсорбируемых одним и тем же телом.

Когда для разряжения коллоида действуют какой-либо солью калия, то для этого требуется концентрация C_1 , а адсорбированным окажется количество ионов калия, выражаемое ординатой A_1C_1 . Так как ионы калия несут один заряд, то и число зарядов, необходимых для лишения дисперсной фазы заряда, очевидно также выражается через A_1C_1 . Такое же число зарядов получаем от вдвое меньшего числа двухвалентных катионов, т. е. от числа, выражаемого $\frac{1}{2} A_1C_1$. Такому числу ионов

соответствует на кривой точка A_2 и число катионов, выражающееся ординатой A_2C_2 . Абсцисса OC_2 указывает молярную концентрацию электролита с двухвалентным ионом. Тем же способом получаем точку C_2 — молярную концентрацию электролита с трехвалентным катионом. Из чертежа видно, что отношение $OC_2:OC_1$ не равно, а много меньше отношения $A_2C_2:A_1C_1$, что и наблюдается в действительности. Положение Фрейндлиха можно выразить, сказав, что одинаковое число противоположных зарядов золь получает в форме двухвалентных ионов из раствора электролита гораздо меньшей молярной концентрации, чем из раствора электролита с одновалентным ионом, но какой бы ни был электролит, на разряжение мицелл должно быть израсходовано одно и то же число противоположных зарядов.

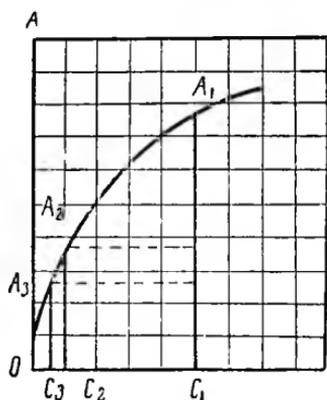


Рис. 144. Кривая адсорбции ионов различной валентности.

Для объяснения, почему органические одновалентные ионы разряжают золь, будучи взяты в гораздо меньшей концентрации (50 для KNO_3 и 2,5 для хлористого анилина), Фрейндлих указывает, что для них адсорбционная кривая идет гораздо круче. Рисунок 145 иллюстрирует это отношение. Кривая I изображает адсорбцию неорганического иона калия, а кривая II — адсорбцию иона анилина. Число зарядов, как и на рисунке 144, выражается ординатой A_1C_1 для случая калия и A_2C_2 для случая анилина. Таким образом, концентрации, необходимые для разряжения, могут быть весьма различны и зависят от хода кривой адсорбции.

Рисунок 146 иллюстрирует отношения, найденные между действием хлористого и салициловокислого калия, на положительный золь гидрата окиси алюминия, о чем упоминалось выше.

Вопрос о том, сколько именно адсорбировано золем того или иного катиона или аниона, решается анализом интермицеллярной жидкости, причем способ анализа в зависимости от условий применяется различ-

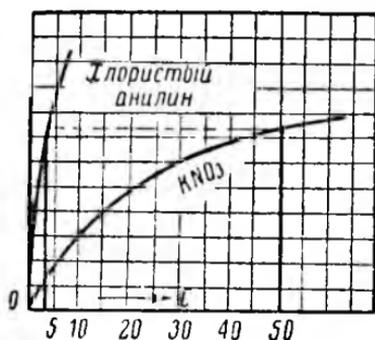


Рис. 145. Кривая адсорбции ионов калия и анилина золем сернистого мышьяка.

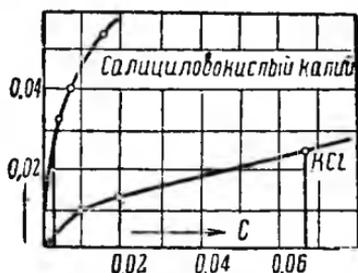


Рис. 146. Кривые адсорбции аниона салициловой кислоты золем окиси алюминия.

ный — титрование с индикатором, кондуктометрическое титрование, определение электродвижущих сил и т. д.

Многочисленные проверки теории Фрейндлиха в целом подтвердили, что для разряда коллоидов необходимо адсорбирование ими эквивалентных количеств ионов электролита.

Таблица 91 показывает, что даже в тех случаях, когда осаждающие способности электролитов отличаются крайне резко, адсорбируются приблизительно одинаковые количества эквивалентов катионов, так что Фрейндлих близко подошел к разрешению вопроса, но несомненно, что им проводится слишком упрощенный взгляд.

Процесс обмена ионами между прибавляемым электролитом и мицеллой является гораздо более сложным, чем изображает Фрейндлих, так как ионы, которые способны давать мицелла, могут в момент действия электролита находиться в различном положении: 1) могут составлять диффузный слой — это наиболее подвижные в данный момент ионы и 2) могут находиться в «адсорбционном слое». Очевидно, что действие разных электролитов на эти две разные группы ионов должно протекать неодинаково.

И о н	Осаждающая способ- ность в миллимолях на литр (средняя для со- лей с равными анио- нами)	Адсорбированное коли- чество катиона в мил- лиэквивалентах на 25 г
K ⁺	50	2,05
Анилин ⁺	2,5	1,85
Неофуксин ⁺	0,1	1,90
Ca ⁺⁺	0,6	2,50
Sr ⁺⁺	0,6	2,05
Ba ⁺⁺	0,6	2,15
UO ₂ ⁺⁺	0,6	2,20
Ce ⁺⁺⁺	0,09	1,72

Кроме того — и это главное — ниоткуда не следует, что простая замена, полная или частичная, одних ионов другими должна лишить мицеллу заряда и вызвать коагуляцию. Известно даже, что увеличение в растворе концентрации тех самых ионов, которые являются противо-ионами мицеллы, способно вызвать коагуляцию (золь сернистого мышьяка и соляная кислота и т. д.), так что в увеличении концентрации ионов в растворе надо искать причину коагуляции, а не в простом замещении одних ионов другими.

§ 5. Мы видим, что теория коагуляции Фрейндлиха построена на следующих положениях:

1. Коагуляция наступает, если заряд коллоидной частицы понижен до некоторого критического значения.

2. Понижение заряда обусловлено замещением компенсирующих ионов на ионы коагулятора.

3. Адсорбция коагулирующих ионов подчиняется уравнению изотермы Фрейндлиха.

4. Изотермы адсорбции различных электролитов (концентрация электролитов выражена в молях на литр) данным коллоидом практически совпадают между собой, за небольшими исключениями.

Эти положения теории Фрейндлиха подверглись критике, и мы должны признать за ней ограниченную приложимость. В некоторых случаях коагуляция наступает при повышении электрокинетического потенциала. Работы Рабиновича и сотрудников показали, что обмен компенсирующих ионов еще недостаточен для понижения электрокинетического потенциала до критического значения. Что касается доказательств третьего и четвертого положений теории Фрейндлиха, то они не совсем убедительны.

В связи с этим целесообразно рассмотреть теорию Мюллера. По Мюллеру, предположение о том, что коагуляция обязана понижению заряда двойного электрического слоя мицеллы, представляется ошибочным. Мюллер, применяя теорию диффузного слоя Гуи и представления Дебая и Гюккеля, рассчитал кривые зависимости ζ -потенциала от концентрации для 1—1, 2—1, 3—1 и 4—1-валентных электролитов. Далее он принял, что заряд частицы остается при этом постоянным, т. е. количество противоионов в диффузном слое остается постоянным. Тогда можно объяснить понижение ζ -потенциала, не прибегая к предположе-

нию о переходе ионов из слоя Гуи в слой Гельмгольца. Для заряда диффузного слоя η Мюллер получает выражение:

$$\eta = \sqrt{\frac{DRTc}{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_+} \left(e^{-\frac{n_+ F \zeta}{RT}} - 1 \right) + \frac{1}{n_-} \left(e^{+\frac{n_- F \zeta}{RT}} - 1 \right)}.$$

В этом уравнении: D — диэлектрическая постоянная воды, c — концентрация электролита, n_+ — валентность катиона, n_- — валентность аниона. При помощи этого уравнения можно вычислить количество $(n_+ n_-)$ -валентного электролита, необходимое для понижения ζ -потенциала отрицательно заряженной поверхности до критического значения.

Выберем критическое значение ζ -потенциала, равное 50 mV , и $t = 18^\circ\text{C}$, тогда

$$\frac{F\zeta}{RT} = \frac{95000(-0,05)}{8,31 \cdot 291} \cong -2.$$

Уравнение Мюллера для η перепишем следующим образом:

$$c \left[\frac{1}{n_+} \left(e^{2n_+} - 1 \right) + \frac{1}{n_-} \left(e^{-2n_-} - 1 \right) \right] = \eta^2 \frac{2\pi}{DRT}.$$

Полагая постоянным η , правая часть уравнения будет величиной постоянной. Тогда:

$$c \left(\frac{e^{2n_+}}{n_+} + \frac{e^{-2n_-}}{n_-} - \frac{n_+ + n_-}{n_+ n_-} \right) = \text{const} = a.$$

Установив произвольно, что для 1—1-валентного электролита критическая концентрация равняется 50 миллимолям на литр, мы найдем значение $\text{const} = a$ указанного уравнения:

$$50 \left(e^2 + \frac{1}{e^2} - 2 \right) = a.$$

Теперь можем вычислить значение c , вызывающее коагуляцию для $(n_+ n_-)$ -валентного электролита по формуле:

$$c = \frac{(e^2 + e^{-2} - 2)}{\frac{e^{2n_+}}{n_+} + \frac{e^{-2n_-}}{n_-} - \frac{n_+ + n_-}{n_+ n_-}}. \quad (1)$$

Вычисленные таким способом величины приведены в нижеследующей таблице:

Т а б л и ц а 92

n_-	$n_+ = 1$	$n_+ = 2$	$n_+ = 3$	$n_+ = 4$
1	50	10,7	2,06	0,38
2	47	10,5	2,06	0,38
3	46	10,4	2,06	0,38
4	46	10,4	2,06	0,38

Мы видим, что из этой таблицы вытекает вторая часть правила Шульце — Гарди. Если гранулы заряжены отрицательно, то независимо от

валентности аниона порог коагуляции одинаков (небольшое понижение с ростом валентности наблюдаем у электролитов с одновалентным катионом). Отношение между концентрациями коагуляции для 1-, 2-, 3- и 4-валентных катионов следующее: 125:25:5:1, т. е. такое же, как и установленное опытными исследованиями.

Предложены и другие теории (например, Во. Оствальд связывает порог коагуляции с определенным значением коэффициента активности коагулирующего иона), но мы ограничиваемся сказанным.

Перезарядка. Неправильные ряды

§ 6. При изучении коагуляции различных гидрозолей неоднократно были замечены случаи отступления от тех правильностей, которые указаны выше.

Изучая коагулирующее действие хлорного железа на золь платины, Бюкстон обнаружил, что, действуя малыми, но увеличиваемыми концентрациями хлорного железа, можно добиться коагуляции золя, но если перейти некоторый предел увеличения концентрации, то золь перестает коагулировать с тем, чтобы при действии еще более концентрированными растворами электролита снова претерпевать коагуляцию. Таким путем было открыто явление зон коагуляции, или неправильных рядов.

Определяя направление электрофореза в золе платины после прибавления хлорного железа, Бюкстон обнаружил, что при средних концентрациях электролита, когда золю возвращается устойчивость, он оказывается заряженным положительно, в то время как вначале он отрицательный заряд.

Приведем здесь таблицу Бюкстона.

Таблица 93

Неправильный ряд при коагуляции платинового золя хлорным железом

Концентрация хлорного железа (в миллимолях на литр)	Коагуляционный эффект	Направление электрофоретического переноса
0,0208	Коагуляции нет	Переносится к аноду
0,0417	» »	» »
0,0557	» »	» »
0,0833	Полная коагуляция	Нет переноса
1,1633	» »	» »
0,2222	» »	» »
0,3333	Коагуляции нет	Переносится к катоду
0,5567	» »	» »
0,8333	» »	» »
1,633	» »	» »
3,333	» »	» »
6,667	» »	» »
16,33	Полная коагуляция	
33,33	» »	
83,33	» »	
163,3	» »	
333,3	» »	
666,7	» »	

Перезарядка известна и для других зольей.

Во многих случаях удается легко подыскать такие промежуточные концентрации электролита, что золь коагулирует лишь отчасти. Интенсивность коагуляции часто обозначают числом крестов: тремя крестами обозначают полную коагуляцию, двумя — неполную и, наконец, одним — слабую, едва заметную.

Широкую зону неполной коагуляции дает золь мастики при действии серноокислым алюминием. Перейдя через эту зону, потом через зону полной коагуляции и снова через частичную, золь мастики при действии более концентрированным раствором соли алюминия получает противоположный заряд и становится устойчивым.

Такие отношения можно изобразить графически кривой, отложив по оси абсцисс действующую концентрацию электролита и по оси ординат интенсивность эффекта коагуляции (рис. 147).

Для понимания явлений неправильных рядов надо помнить, что при действии электролитом на золь активное действие производит ион,



Рис. 147. Неправильные ряды при коагуляции.

Явление перезарядки наблюдается при действии многовалентных ионов. Принимая во внимание плотность покрытия поверхности гранулы

ионогенными комплексами $\left(\frac{1}{10} - \frac{1}{70}\right)$ доля поверхности), перезарядку

можно понимать следующим образом. Пункты сосредоточения зарядов отстоят относительно далеко друг от друга, но каждый является самостоятельным центром притяжения для адсорбируемых ионов. Если ион многовалентен, а в данном пункте сосредоточен один заряд противоположного знака, то адсорбированный ион не только разрядит данный участок поверхности гранулы, но сообщит ему свой заряд. При достаточном числе адсорбированных многовалентных ионов гранула в целом окажется перезаряденной.

Известны случаи перезарядки и одновалентными ионами, но эти отдельные случаи находят другое объяснение. Известен, например, случай перезарядки положительного золя гидрата окиси железа. Повис едкого натра. Едва ли могут быть сомнения, что в этом случае сказывается амфотерный характер гидрата окиси железа, менее резко выраженный, чем у алюминия или хрома, но также несомненный. В результате действия едкой щелочи мы должны получить соединение NaFeO_2 ,

подобное алюминату. Случаи перезарядки белковых зольей едкими щелочами и кислотами рассмотрены ниже, здесь же достаточно отметить, что и они объясняются амфотерным характером белковой молекулы.

Коагуляция смесью электролитов. Антагонизм ионов

§ 7. Чрезвычайно сложные отношения имеют место при коагуляции коллоидов смесью электролитов.

Естественно было бы ожидать, что в смеси каждый электролит будет действовать сообразно со своей коагулирующей способностью и их действие будет складываться. Это и имеет место во многих случаях, но известны и иные отношения. Найдено, что золь золота, определенным образом приготовленный, коагулирует при действии хлористым литием, имеющим концентрацию 22,5 миллимоля на литр, хлористым калием — 18 миллимолей на литр, и т. д. Казалось бы, что если взять 20%⁰/₁₀ нужного для полной коагуляции хлористого лития и 80%⁰/₁₀ нужного хлористого калия, то они вместе произведут полную коагуляцию. Опыт лишь отчасти подтверждает эти предположения.

В таблице 94 указываются количества электролитов, которые потребовалось добавить в «помощь» хлористому литию для коагуляции золя золота. Числа обозначают количество употребленного электролита в процентах его коагулирующей способности и рядом в скобках количество в миллимолях.

Таблица 94

Коагуляция золя золота электролитами в присутствии хлористого лития

Количество LiCl в процентах его коагулирующей способности чистым раствором	Добавляемое для коагуляции количество электролитов в процентах их коагулирующей способности чистыми растворами				
	KCl	MgCl ₂	BaCl ₂	AlCl ₃	CeCl ₃
0	100 (18)	100 (0,15)	100 (0,13)	100 (0,0022)	100 (0,0022)
20 (4,5)	66 (12)	73 (0,11)	60 (0,078)	62 (0,0014)	36 (0,00079)
40 (9,0)	55 (9,8)	66 (0,10)	46 (0,06)	—	30 (0,0007)
60 (13,5)	50 (9,0)	60 (0,03)	38 (0,049)	38 (0,0008)	23 (0,0005)
80 (18,0)	33 (6,0)	50 (0,075)	30 (0,04)	25 (0,00055)	20 (0,0004)

Из таблицы видно, что оба одновременно действующих электролита действительно принимают участие в коагуляции, но что в то время, как в паре — хлористый литий и хлористый церий — их действие не только просто складывается, но взаимно усиливается, в другой паре — хлористый литий и хлористый магний — действие на золь взаимно ослабляется.

Такое взаимное ослабление в некоторых случаях достигает столь больших размеров, что можно говорить о противодействии одного электролита другому, говорить об антагонизме ионов, в результате которого

для коагуляции золя в присутствии какого-либо электролита приходится употреблять второго больше, чем если бы первого вовсе не было.

Типичный пример антагонистического действия ионов представляет коагуляция гидрозоля сернистого мышьяка, особенно смесью хлористого лития и хлористого магния. Данные приведены в таблице 95.

Таблица 95

Коагуляция гидрозоля сернистого мышьяка электролитами в присутствии хлористого лития

Количество LiCl в процентах его коагулирующей способности чистым раствором	Добавляемое для коагуляции количество электролитов в процентах их коагулирующей способности чистыми растворами			
	MgCl ₂	BaCl ₂	AlCl ₃	CeCl ₃
0	100 (0,6)	100 (0,5)	100 (0,03)	100 (0,03)
25 (24)	200 (1,2)	133 (0,66)	110 (0,033)	65 (0,019)
50 (48)	220 (1,3)	110 (0,55)	132 (0,04)	ок. 100 (ок. 0,03)
73 (70)	233 (1,4)	110 (0,55)	166 (0,05)	ок. 100 (ок. 0,03)

Интересно отметить, что и в случае коагуляции гидрозоля сернистого мышьяка, как и гидрозоля золота, магний и литий особенно сильно мешали друг другу.

Надо вспомнить, что эти оба иона — литий в семье одновалентных, магний в семье двухвалентных — являются наиболее гидратированными. Едва ли можно сомневаться, что гидратация играет какую-то роль при совместном коагулировании, — на это указывает также и то, что мало гидратированный калий почти не влияет на коагулирующую способность ионов, совместно с ним действующих на золь, но в чем заключается причина такого влияния гидратации и каков механизм этого влияния, до сего времени нельзя считать установленным.

Антагонизм ионов при физиологических процессах

§ 8. Трудно с категоричностью утверждать, что наблюдаемый в физиологических процессах антагонизм относится к той же категории явлений, как и антагонизм, наблюдаемый при коагуляции, однако некоторые факты позволяют отнести эти явления к одной категории. Не забудем, что понятие коагуляции не равнозначно осаждению, седиментации. Если под влиянием действия электролита золь еще не выпал в осадок, это не значит, что он не коагулировал, т. е. число его частиц не уменьшилось за счет их слияния друг с другом. Между тем для чрезвычайно тонких процессов, происходящих в живом организме, уже такая, далекая от полной, коагуляция не остается без влияния.

Зооспоры *Vaucheria* не прорастают в центимольярных растворах хлористого натрия или хлористого кальция, так как протоплазма их претерпевает под влиянием этих солей глубокие изменения; если же смешать эти растворы в отношении 100:1, зооспора прекрасно развивается. Что соли не играют роли питательного материала в период прорастания споры,

видно из того, что в дистиллированной воде рост зооспоры не отличается от роста в смеси солей (рис. 148).

Рост корней пшеницы также подавляется 0,12-молярными растворами хлористого натрия или хлористого кальция, но если их смешать в определенной пропорции, вредное действие и той и другой соли уничтожается. Еще более благоприятствует росту добавление небольших количеств хлористого калия (рис. 149).



Рис. 148. Рост зооспор *Vaucheria*; 1. в дистиллированной воде; в 0,01 N растворах:
2 — 100 NaCl + 1 CaCl₂;
3 — NaCl; 4 — CaCl₂.

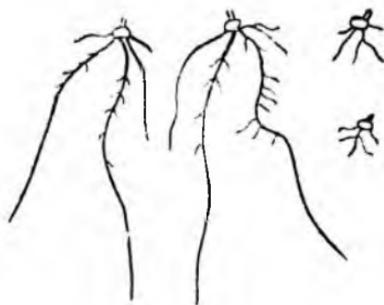


Рис. 149. Рост корней пшеницы в 0,12 N растворах:

1 — 100 NaCl + 2,2 KCl + 1 CaCl₂;
2 — 100 NaCl + 1 CaCl₂; 3 — NaCl;
4 — CaCl₂.

Сенсибилизация

§ 9. При действии на золи смесями электролитов, в отдельных случаях имеют место явления, противоположные описанному выше «антагонизму» ионов, а именно: смешанные растворы обнаруживают большую осаждающую способность, чем следовало бы по закону аддитивности. В этом случае говорят, что один ион сенсибилизирует (делает более чувствительной) дисперсную фазу к действию другого иона действием лития и церия; приходится допустить, что присутствие лития делает золь золота более чувствительным к воздействию на него иона церия. Вторая строчка таблицы 94 показывает, что когда литий введен в количестве 20⁰/₁₀₀ от необходимого для коагуляции, то для того, чтобы «добить» золь, потребовалось не 80⁰/₁₀₀ коагулирующего количества церия, а только 36⁰/₁₀₀; при 40⁰/₁₀₀ лития — не 60⁰/₁₀₀ церия, а только 30⁰/₁₀₀ и т. д. Таким образом литий сенсибилизирует золь золота, т. е. делает его более чувствительным к иону церия. В то же время можно говорить, что тот же литий «защищает» золь сернистого мышьяка от коагуляции магнием, барием, алюминием и т. д. (табл. 95).

Гораздо более важное значение имеет сенсибилизация ионами водорода и гидроксила. Гош и Дар установили сенсибилизирующее влияние подкисления на коагуляцию хлористым калием золь многих сернистых металлов (As₂S₃, Sb₂S₃), берлинской лазури и др. Надо думать, что причина сенсибилизации подкислением сводится к уменьшению степени диссоциации мицеллы сернистых металлов и, следовательно, к уменьшению заряда

ядра, однако подобное объяснение приложимо не ко всем известным случаям сенсбилизации водородными ионами.

Сенсбиализирующее влияние увеличения рН раствора имеет место для отрицательно заряженных частиц и в том числе для коллоидов типа почвенных. Фрейндлих показал, что после прибавления небольшого количества едкого калия требуется значительно меньше хлористого натрия для коагуляции золя кремневой кислоты, или, как говорят, едкое кали понижает порог коагуляции хлористым натрием. Фрейндлих считает, что механизм сенсбилизации в данном случае состоит в том, что ионы гидроксила дегидратируют золь кремневой кислоты. В доказательство приводится то, что после прибавления едкого калия вязкость золя сильно уменьшается. Далее, в пользу дегидратации указывается на консистенцию выпадающего осадка: в то время, как без едкой щелочи коагулят имеет вид прозрачных комочков, в присутствии ее он получается более компактным, как бы обезвоженным. Необходимо, однако, отметить, что типичные дегидрататоры, как, например, спирт, дегидратирующий даже такой резко гидрофильный коллоид, как желатину, ни в какой мере не влияют на золь кремневой кислоты. Это обстоятельство заставляет с большой осторожностью принимать объяснения Фрейндлиха. Надо думать, что влияние щелочи не ограничивается только дегидратацией, но распространяется и на другие свойства золя.

Исследуя коагуляцию суспензии натриевого синтетического алюмосиликата, имеющего щелочную реакцию ($\text{pH} = 8,3$), двухвалентными катионами, Туорила нашел, что огромное значение имеет степень растворимости продуктов обменной адсорбции $\text{Mg}(\text{OH})_2$, так как при малой растворимости они связывают гидроксил и тем самым влияют на величину рН.

Благодаря наименьшей растворимости $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в ряде гидратов окисей других щелочно-земельных металлов действие хлористым магнием сильнее понижает рН, чем действие хлористым кальцием или барием, и магний коагулировал алюмосиликат более энергично.

Не имея возможности подробно остановиться на весьма интересных и важных работах по исследованию коагуляции почвенных коллоидов, укажем на книгу «Проблемы коллоидной химии» Рабинерсон, 1937 г., где интересующиеся могут найти обзор современных работ в этой области и указатель литературы.

Принимая во внимание изложенное относительно влияния взаимодействия ионов на коагуляцию, можно сделать вывод, что при изучении коагуляции золя каким-либо электролитом чрезвычайно важно учитывать и кислотность среды и возможное присутствие других ионов в интермицеллярной жидкости, а также состав ядра мицеллы.

Явление «защиты»

§ 10. Учитывать присутствие только электролитов во многих случаях оказывается недостаточным.

В качестве типичных примеров гидрофобных необратимых золей были указаны золи металлов — золота, серебра. Коллоидное серебро имеет обширное применение в медицине в качестве одного из самых сильных

антисептиков. Казалось бы, что его можно иметь только в растворе в виде золя, а между тем продажные препараты имеют вид сухого темного порошка, прекрасно растворяющегося в воде. Золь серебра получается обычно восстановлением азотнокислой соли, и если просто выпарить весь растворитель, то при приливании воды серебро в раствор уже не переходит. Продажное коллоидное серебро, имеющее свойство гидрофильного коллоида, получается способом «защиты», превращающей его из гидрофобного в гидрофильный. Это достигается прибавлением к гидрофобному золю какого-либо обратимого коллоида.

В главе XIII указывалось, что при стоянии золи золота меняют красную окраску на синюю под влиянием постепенного укрупнения частиц, т. е. постепенно коагулируют. Тот же процесс совершается быстро под действием электролитов. Защитное действие обратимых коллоидов сказывается в том, что ни при стоянии, ни под влиянием электролитов золото не только не выпадает в осадок, но золь не испытывает даже первых стадий коагуляции, проявляющихся в перемене окраски.

Защитное действие обратимых коллоидов зависит от количества коллоида и его свойств. В этом отношении обратимые коллоиды весьма различны. Защитную способность различных обратимых коллоидов измеряют «золотым числом» (Зигмонди), — так называется минимальное количество миллиграммов сухого защитного коллоида, способное воспрепятствовать перемене окраски 10 см³ стандартным способом приготовленного золя золота от действия 1 см³ 10⁰/₀ раствора хлористого натрия.

В таблице 96 приведены «золотые числа» некоторых обратимых коллоидов.

Т а б л и ц а 96

Коллоид	Золотое число (в мг на 10 см ³ р-ра)	Рубиновое число (в мг на 10 см ³ раствора)
Желатина	0,005—0,01	0,025
Рыбий клей	0,01 —0,02	—
Казени	0,01	0,004
Гемоглобин	0,03 —0 07	0,008
Альбумин	0,1 —0,2	0,020
Гуммиарабик	0,15 —0,25	—
Олеиновокислый натрий	0,4 —1,0	—
Трагант	около 2	—
Декстрин	6—20	—
Картофельный крахмал	около 25	около 0,2
Кремнекислота	∞	—

В последней графе таблицы приведено рубиновое число, предложенное Во. Оствальдом для характеристики защитительной способности коллоидов. Это число означает число граммов защитного коллоида, необходимого, чтобы защитить 100 см³ раствора краски конгорубина от коагулирования.

Эти числа золотое и рубиновое, как видно из таблицы, изменяются не вполне пропорционально. По отношению к другим коллоидам

защитное действие оказывается совершенно иным, и числа не имеют абсолютного значения.

Явление защиты имеет очень большое значение в физиологии. В организме в большом количестве содержатся различные обратимые коллоиды, и одним из проявлений их защитного действия оказывается удержание в растворе карбоната и фосфата кальция. Протеины кровяной сыворотки увеличивают растворимость углекислого кальция почти в 5 раз, и эти соли находятся в крови в значительной мере в форме защищенного золь. Патологическое образование в организме различных конкрементов, например почечных и желчных камней, стоит в связи с недостатком защитных коллоидов — муцина, урохрома и др. Расстройством защитного действия коллоидов объясняется патологическое отложение солей при подагре и артериосклерозе.

Техника также пользуется защитными коллоидами, например в приготовлении фотографических эмульсий, графитовых смазочных средств и др.

Существуют весьма различные объяснения явления защиты. Одни авторы объясняют его тем, что обратимый коллоид адсорбирует все ионы, имеющиеся и поступающие в раствор, которые могли бы коагулировать гидрофобный коллоид (Билитер); другие рисуют механизм защиты как обволакивание обратимым коллоидом частичек гидрофобного, что и защищает его от действия электролита и обеспечивает от образования частичками крупных агрегатов при выпаривании досуха (Бехгольд и др.); третьи представляют защиту как соединение нескольких частиц защищаемого с одной частицей защищающего, вокруг которого они располагаются, или обратно, как соединение нескольких частиц защищающего, располагающихся вокруг одной защищаемой (Зигмонди). Мнения Бехгольда и Зигмонди близки между собой и в общем соответствуют наблюдаемым фактам.

Коагуляция коллоидов коллоидами

§ 11. Необходимо отметить, что, как и сенсбилизация, защитное — стабилизирующее — действие коллоидов также зависит от кислотности среды.

Такой типичный защитный коллоид, как желатина, защищает золотой золь только в щелочной среде, в кислой же среде она сама коагулирует золь золота. Эта коагуляция служит примером часто имеющих место случаев коагуляции коллоида коллоидом. Такие случаи не являются чем-то принципиально новым или неожиданным, так как коллоиды — суть электролиты, и лишь поскольку коллоидный ион представляет некоторые особенности, его коагулирующее действие могло бы оказаться отличающимся от действия простых ионов.

Полная коагуляция этого рода достигается при смешении двух золь лишь в таких отношениях, чтобы число положительных зарядов одного приблизительно равнялось числу отрицательных зарядов другого. Если не соблюдено этого соотношения, то осадок выпадает в незначительном количестве, или даже вовсе не выпадает. Последнее имеет место, когда один из коллоидов взят в относительно большом количестве. В этом случае происходит перезарядка другого коллоида, и получается смешанный устойчивый золь.

Ниже приведенная таблица 97 (Билитер) иллюстрирует взаимодействие положительного золь гидрата окиси железа и отрицательного золь сернистого мышьяка.

Таблица 97

Взаимная коагуляция золь гидрата окиси железа и сернистого мышьяка

Количество гидрата железа в пересчете на Fe_2O_3	Количество As_2S_3	Результаты смешивания
0,61	20,30	Помутнение, перезарядка; вся дисперсная фаза переносится к аноду
6,03	16,60	Немедленное осаждение; в остатке As_2S_3 ; переносится к аноду
9,12	14,50	Почти полное осаждение обоих коллоидов
15,20	10,40	Немедленное осаждение, в остатке железа; переносится к катоду
24,30	4,14	Спустя некоторое время помутнение, перезарядка; перенос всего к катоду
27,40	2,07	Внешний вид без изменения; все переносится к катоду

Коагуляция одних коллоидов другими нашла себе очень важное применение в водопроводном деле и в очистке сточных вод перед спусканием их в водоемы.

Отстойные бассейны и фильтры из песка и кокса, применяемые для очистки речной воды перед направлением ее в водопроводные трубы, не удерживают мелких мутей и коллоидно-растворенных веществ, которые во всякой природной воде находятся в большом количестве. Так как большинство тел в соприкосновении с водой заряжается отрицательно, то и взвеси, имеющиеся в воде, в огромном большинстве случаев также несут отрицательный заряд. Чтобы коагулировать их, пользуются положительным золем гидрата окиси алюминия. С этой целью к воде в отстойном бассейне прибавляют сернокислый алюминий в рассчитанном количестве. Ввиду того что масса воды огромна, наступает полный гидролиз, и получается золь гидрата окиси алюминия. Он коагулирует коллоиды, имеющиеся в воде, и после этого ни гидрат алюминия, ни эти коллоиды уже не проходят сквозь фильтры. На том же принципе основана и очистка сточных вод.

Привыкание

§ 12. Все изложенное выше о коагуляции действием электролита справедливо для случаев, когда весь нужный электролит прибавляется сразу в один прием.

Спринг открыл, что коагуляция часто не наступает вовсе в том случае, когда электролит приливается к золью маленькими порциями и через большие промежутки времени, хотя общее количество прилитого электролита намного превышает величину осаждающей способности,

которую он проявляет при вливании за один раз всего количества. Открытое Сприггом явление получило название «привыкания», так как с внешней стороны золь ведет себя совершенно подобно живому организму, который, как известно, также может привыкать к ядам — никотину, мышьяку и т. п.

Явление привыкания не нашло общепризнанного истолкования.

Исходя из соображения, что ионы электролита должны действовать на поверхность гранул, Фрейндлих объясняет явление привыкания тем, что после того как первая порция электролита произвела свое действие в виде агрегирования некоторого процента первичных частичек, вторая порция действует на золь, обладающий меньшей удельной поверхностью, и, следовательно, оказывается менее эффективной и т. д.

Гош считает, что при постепенном действии ионы, заряженные одноименно с гранулой, при частом столкновении могут оказаться адсорбированными ею (очевидно, в тех местах поверхности, где одноименный иону заряд отсутствует). Это адсорбирование повышает заряд гранулы, увеличивая до известной степени ее устойчивость по отношению к следующей порции электролита.

Имеются и другие толкования явления.

Скорость коагуляции

§ 13. Концентрация раствора электролита-коагулятора не остается без влияния на процесс коагуляции. Небезразлично, прилить определенное количество электролита в виде концентрированного или в виде разбавленного раствора.

В таблице 98 показано время, прошедшее с момента прилития электролита до коагуляции золя золота.

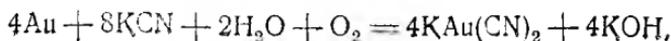
Таблица 98

Коагуляция золя золота растворами хлористого натрия разной концентрации

Концентрация раствора хлористого натрия (миллимолей в литре)	Время коагуляции	Концентрация раствора хлористого натрия (миллимолей в литре)	Время коагуляции
5	2,5 мин.	100	7 сек.
10	12 сек.	150	6 сек.
20	7,2 »	200	6—7 »
50	7 »	300	7,5 »
75	6,5 »	500	7 »

Уже при первом взгляде на приведенную таблицу видно, что изменение концентрации сказывается на скорости коагуляции лишь до тех пор, пока ее величина не перешла определенного предела, после чего, несмотря на дальнейшее повышение концентрации, скорость уже не увеличивается.

При условии прибавления достаточного количества электролита коагуляция протекает весьма быстро. Цианистый калий реагирует с золотом так, что образуется комплексное соединение по уравнению реакции:



Коагуляция происходит гораздо быстрее, что видно из того, что если цианистым калием действовать на красный золь золота, то он сначала коагулирует, что проявляется переходом красного цвета в синий, и только после этого уже посиневший раствор обесцвечивается вследствие образования $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Следовательно, скорость коагуляции превышает скорость указанной химической реакции.

Различают медленную и быструю коагуляцию. На рисунке 150 дана кривая коагуляции золь золота хлористым стронцием, из которой видно, что при малых концентрациях электролита кривая коагуляции идет почти параллельно оси абсцисс. Это — область медленной коагуляции. При постепенном повышении концентрации наступает момент, когда самое незначительное увеличение концентрации резко ускоряет коагуляцию, и кривая начинает идти вертикально вверх. Это — область быстрой коагуляции. Именно к этой области относятся все описанные выше явления коагуляции (влияние природы электролита, правило Шульце—Гарди и т. д.). Процессы медленной коагуляции изучены сравнительно мало.

Теория коагуляции Смолуховского

§ 14. По Смолуховскому, процесс быстрой коагуляции надо представлять так, что после того, как золь разряжен до критического потенциала, столкновения частиц могут сопровождаться агрегацией. В простейшем случае частицы соединяются попарно.

Частицы, имевшиеся в золе до коагуляции, называются первичными, получившиеся в результате соединения одной первичной с другой первичной же называют вторичными, или частицами второго порядка.

Образованием вторичных частиц процесс коагуляции не заканчивается. Необъединившиеся еще первичные могут соединяться со вторичными, вторичные — между собой. Так возникают частицы третьего, четвертого и высших порядков. Чем дальше идет коагуляция, тем более сложные получаются частицы.

Так как частицы более высоких порядков образуются путем столкновения двух частиц более низкого порядка, то процесс их образования представляет бимолекулярную реакцию.

Обозначая через n_i число частиц любого порядка, присутствующих в золе, через t секунд от начала коагуляции, Смолуховский получает выражение для суммы частиц всех порядков в единице объема на данный момент в форме:

$$\sum n_i = \frac{n_0}{1 + \beta t}.$$

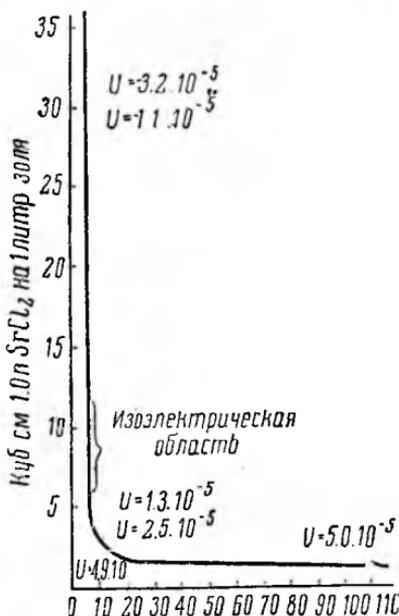


Рис. 150. Кривая скорости коагуляции золь золота в растворе хлористого стронция.

В этой формуле t означает время от начала коагуляции и $\beta = 4\pi R D n_0$, где R — радиус сферы притяжения частиц, D — их диффузионный коэффициент.

Для числа первичных частиц, остающихся ко времени t , Смолуховский получил формулу:

$$n_1 = \frac{n_0}{(1 + \beta t)^2}$$

Смолуховский вводит понятие времени коагуляции τ , которым называют время, необходимое для того, чтобы общее число частиц в золе уменьшилось вдвое. В этом случае $\sum n_i = \frac{n_0}{2}$ и $1 + \beta t = 2$, откуда:

$$t = \tau = \frac{1}{\beta}$$

По мере течения коагуляции общее число частиц и число первичных должно непрерывно уменьшаться. Число частиц второго порядка сначала возрастает за счет уменьшения первичных. Но вторичные сами агрегируют, образуя частицы третьего порядка, и поэтому, когда число первичных сильно уменьшится и уменьшится скорость образования вторичных, общее число последних начинает убывать, пройдя максимум. То же должно иметь место для частиц третьего порядка и т. д.

Существующие отношения удобно выразить графически, откладывая на оси абсцисс величину $\frac{t}{\tau}$, а по оси ординат число частиц разных порядков, выраженное в долях начального числа частиц (рис. 151).

Для проверки формулы Смолуховского было предпринято большое число исследований, методика которых сводится к подсчету числа частиц в золе при помощи ультрамикроскопа через определенные промежутки времени от начала коагуляции. Коагуляция прерывается, например, внесением защитного коллоида. Эксперимент в общем подтвердил формулу Смолуховского, как видно из таблицы 99.

Таблица 99

Коагуляция гидрзоля хлористым натрием

$$n_0 = 0,552 \cdot 10^{10}, r = 24,3 \text{ м}\mu$$

t (в секундах)	n_1 — наблюдаемое	n_1 — вычисленное
0	1,97	1,97
2	1,35	1,65
5	1,19	1,31
10	0,89	0,93
20	0,52	0,54
50	0,29	0,25

Другие наблюдения имели целью проверку формулы для Σ_l .

При этих исследованиях выяснилось, что в том случае, когда в золе имеются частицы, резко отличающиеся своими размерами, иначе говоря, когда золи полидисперсны, формула не дает хороших совпадений с опытом. Таковыми являются золи почвенных коллоидов.

Вигнер заметил, что в полидисперсных золях центрами агрегации служат более крупные частицы. Для коагуляции таких зелей Мюллер вывел довольно сложную формулу, которую здесь не приводим.

Медленная коагуляция

§ 15. Скорость медленной коагуляции, как показывают экспериментальные исследования, непрерывно возрастает при увеличении концентрации действующего электролита, из чего следует, что она совершается по другому закону, чем быстрая, так как в формулу Смолуховского не входит концентрация электролита-коагулятора. Медленность течения процесса наводит на мысль, что лишь очень небольшой процент столкновений, происходящих между частицами, ведет к их агрегации. Эти представления Фрейндлих пытался облечь в математическую формулу.

Существует теория, имеющая ряд сторонников, которая считает скорость зависящей от числа имеющихся и образующихся крупных частиц. По Вигнеру и Мюллеру, крупная частица золя является особо энергичным центром коагуляции. Если это так, то появление за большой промежуток времени немногих крупных частиц должно ускорить образование новой порции крупных и ускоренную агрегацию мелких частиц на уже образовавшихся больших. В этом случае процесс нужно понимать как автокаталитический, т. е. самоускоряющийся.

Работ по изучению медленной коагуляции известно мало, и общепризнанной теории еще не имеется.

Другие методы коагулирования

§ 16. Воздействие электролитами не является единственным методом коагулирования гидрофобных зелей. Если на положительно заряженный золь действовать β -лучами радия, то заряд мицеллы снижается, и золь коагулирует. Коагуляция наблюдается и в том случае, когда подвергнутый электрофорезу золь достигает электрода: на последнем осаждаются коагулят золя. Метод исследования знака заряда электрофоретическим зондом основан на этом явлении. Все способы концентрирования также приводят к коагуляции. На этом последнем случае следует остановиться подробнее.

Имеются четыре способа концентрирования зелей: 1 — методом ультрафильтрации, 2 — методом центрифугирования, 3 — методом выпаривания и 4 — методом вымораживания растворителя.

Два первых метода существенно отличаются от двух последних тем, что при них концентрация электролитов по отношению к растворителю не изменяется, т. е. не изменяется состав интермицеллярной жидкости, в то время как при вымораживании и выпаривании концентрация электро-

литов возрастает. Общим во всех этих методах является только увеличение частичной концентрации коллоида, и, следовательно, оно является причиной коагуляции. Надо думать, что вследствие сближения мицелл противоионы из диффузного слоя переходят в адсорбционный, что влечет уменьшение электрокинетического потенциала и делает возможной агрегацию мицелл. При методах выпаривания и вымораживания должно оказывать влияние также повышение концентрации электролитных «загрязнений».

Некоторые авторы объясняют коагуляцию при концентрировании тем, что число столкновений между мицеллами возрастает и одновременно возрастает число «удачных столкновений», т. е. сопровождающихся агрегацией, завершение же коагуляции объясняют автокаталитическим характером процесса, так как образовавшиеся более крупные частицы становятся центрами особо быстрой агрегации.

Процесс самопроизвольного изменения идет в одну сторону — уменьшения степени дисперсности. Ввиду этого все коллоидные растворы ждет одна участь: раньше или позднее наступает седиментация. Это постепенное «состаривание» коллоидных систем проявляется в изменении внутреннего трения, осмотического давления, цвета и других свойств, и, измеряя их величину, мы можем судить о том, как далеко зашел процесс состаривания. Тяжелые расстройства функционирования организма к старости в значительной мере объясняются глубокими изменениями в коллоидах клетки.

Механическая коагуляция

§ 17. В заключение настоящего раздела остановимся на недавно открытом Фрейндлихом и Крохом (1926) явлении механической коагуляции, с возможностью которой приходится сильно считаться при почвенных исследованиях, когда раздробление материала или взмучивание его достигается действием мешалок. Открытое явление сводится к тому, что при энергичном размешивании золя некоторых гидрофобных коллоидов последние коагулируют, причем величина электрокинетического потенциала не претерпевает изменений.

Более подробные исследования выяснили, что в отличие от коагуляции электролитами, скорость которой убывает со временем, при механической коагуляции количество коагулированного золя отнесено к единице объема пропорционально времени разбалтывания. Кроме того, выяснилось, что скорость коагуляции не зависит от концентрации коллоида, пропорциональна объему золя и пропорциональна квадрату скорости оборотов мешалки.

Чрезвычайно интересным оказалось совместное действие электролитов и размешивания. Электролиты добавлялись в концентрациях ниже порога коагуляции. Выяснилось, что размешивание и электролиты действуют антагонистически, и прибавление электролита уменьшает скорость механической коагуляции и тем в большей степени, чем выше валентность действующего иона.

Во. Оствальд предположил, что механическая коагуляция является следствием электрических сил, возникающих при трении мешалки о золь,

Однако мнение Оствальда опровергается неизменностью электрокинетического потенциала и еще тем, что скорость коагуляции не зависит от материала мешалки, что было бы неизбежно, если бы она действовала, как электрическая машина трения.

Фрейндлих предложил другое объяснение. Им было обращено внимание на то, что получаемый коагулят является оптически анизотропным и обладает ясным двойным лучепреломлением. Это дало ему основание сделать заключение, что механическая коагуляция связана с ориентированной адсорбцией на поверхности раздела воды и воздуха, и объяснить значение разбалтывания тем, что оно увеличивает поверхность соприкосновения воды и воздуха. Для доказательства этого положения им был поставлен опыт, в котором золь гетита размешивался не мешалкой, а струей продуваемого воздуха. Результат оказался одинаковым: наступала коагуляция, и продукт обладал двойным лучепреломлением. При замене воздуха бензолом и некоторыми другими веществами характер коагуляции сохранялся.

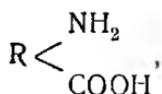
Чистички наиболее высокой степени дисперсности при механической коагуляции в осадок не переходят.

КОАГУЛЯЦИЯ ОБРАТИМЫХ КОЛЛОИДОВ

Заряд обратимых коллоидов

§ 18. Характерной особенностью обратимых коллоидов является их способность давать соединение с растворителем, которая и обуславливает их особую устойчивость и легкий переход в состояние золи после высушивания или коагуляции другими способами. Однако электрический заряд в сильной степени влияет на устойчивость золь обратимых коллоидов. Важнейшую группу среди обратимых коллоидов занимают протеиновые коллоиды, на которых мы главным образом остановимся.

Состав протеинов может быть выражен формулой:

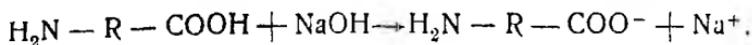


где под R разумеется радикал; число групп NH_2 и COOH может быть различно.

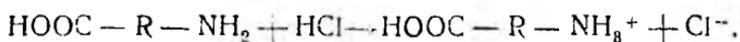
Наличие карбоксильных и аминных групп обуславливает для молекулы протеина возможность электролитической диссоциации и, следовательно, получения коллоидным ионом некоторого числа отрицательных зарядов, в зависимости от того, сколько из имеющихся налицо карбоксильных групп отщепляют водородные ионы. Освобожденные анализом от примеси неорганических электролитов белки показывают лишь слабую электропроводность и отрицательный заряд, что позволяет установить на них взгляд, как на очень слабые кислоты, однако соли их диссоциированы сильнее, а по мере действия все возрастающих количеств щелочи все новые карбоксильные группы оказываются дис-

социрующими и способными вступать в реакцию, так что число зарядов одной молекулы оказывается значительным.

Действие щелочи на белок может быть представлено схемой:



Действие кислот естественно будет обратным. Высокая концентрация водородных ионов, возникающая в растворе в присутствии сильных кислот, делает невозможной диссоциацию карбоксильной группы самой белковой молекулы, и ее отрицательный заряд должен исчезнуть. Однако действие кислот не ограничивается подавлением диссоциации карбоксильных групп. Имеющаяся аминная группа реагирует с кислотами подобно аммиаку, образуя белковые соли сильной кислоты. Такую реакцию образования, например хлористой соли белка, можно выразить следующим уравнением:



В результате коллоидный ион перезаряжается.

Таким образом знак заряда белков является следствием свойств среды, и самый белок является амфотерным электролитом.

Для перезарядки различных белков требуется различная концентрация водородных ионов. По определению Зерензена, для перезарядки, например, желатины требуется концентрации ионов водорода больше или меньше соответствующей $\text{pH} = 4,7$, так как при $\text{pH} = 4,7$ лежит изоэлектрическая точка желатины. Таким образом, при $\text{pH} > 4,7$ желатина реагирует, как кислота, и ее коллоидный ион заряжен отрицательно; при $\text{pH} < 4,7$ коллоидный ион имеет положительный заряд. Изоэлектрическое состояние белков отличается некоторыми особенностями. Надо думать, что при этом не происходит действительного полного разряда белковых молекул, но одни из них оказываются заряженными положительно, а другие отрицательно. Такое заключение можно вынести на основании наблюдения электрофореза, так как при всех значениях pH , отличных от изоэлектрического, происходит перенос в одном направлении, но в изоэлектрической точке одновременно в обоих направлениях.

В изоэлектрической точке золи обратимых коллоидов, так же как и необратимых, оказываются наименее стойкими. Многие белки сами собой выпадают: казеин, яичный глобулин и некоторые другие. Способность к набуханию, вязкость, осмотическое давление в изоэлектрической точке также имеют минимальную величину, возрастающую в обе стороны от нее (рис. 152).

Коагулят обратимых коллоидов

§ 19. Если исключить золи кремневой кислоты, гидраты окиси железа и немногие другие, то о зольях необратимых коллоидов можно сказать, что они, как правило, представляют порошки. Коагулят обратимых коллоидов, наоборот, как правило, имеет вид студней или очень объемистых хлопьев, удерживающих огромное количество растворителя. Гель желатины с содержанием 97⁰/₀ воды или коагулят агар-агара с содержанием 99,5⁰/₀ воды оказывается механически прочным (при комнатной температуре).

Коагуляция зольей обратимых коллоидов

§ 20. Коагуляция электролитами обратимых коллоидов резко отличается от коагуляции необратимых порогом концентрации электролитов. В то время как концентрации электролитов, нужные для коагуляции зольей сернистого мышьяка или гидрата окиси железа, измеряются миллимолями и даже сотыми миллимолей на литр (см. табл. 100 и 101), для коагуляции обратимых требуются концентрации, измеряемые целыми молями в литре. О белках говорят, что их «высаливают» из раствора. Чтобы дать представление о концентрациях электролитов, употребляемых для высаливания, приведем следующую таблицу по Лебу.

Таблица 100

Минимальные концентрации солей, необходимых для высаливания 0,8⁰/₀ раствора желатины

pH в растворе	Грамм-молекулярная концентрация солей				
	(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	MgSO ₄	KCl	MgCl ₂
3,8-хлористая желатина	15 16 <i>m</i>	6 8 <i>m</i>	10 8 <i>m</i>	> 3 <i>m</i>	> 3 <i>m</i>
4,7-изоэлектрическая желатина	13 16 <i>m</i>	5 8 <i>m</i>	7 8 <i>m</i>	> 3 <i>m</i>	> 3 <i>m</i>
6,4-желатиновый натрий	16 16 <i>m</i>	7 8 <i>m</i>	9 8 <i>m</i>	> 3 <i>m</i>	> 3 <i>m</i>

В 3 *m* растворе хлористого магния содержится около 25⁰/₀ безводной соли.

Интересно отметить хорошо известный факт стойкости зольей некоторых протеннов к высаливанию. При посолке мяса или рыбы в рассол в значительном количестве переходят белковые вещества и остаются в нем в состоянии прочной взвеси и коллоидного растворения, несмотря на то, что рассол представляет почти насыщенный раствор хлористого натрия, кроме того, всегда содержит соли магния и кальция (двухвалентные катионы) и ионы SO₄²⁻. Такая изумительная стойкость белковых зольей объясняется их особо сильной гидратацией.

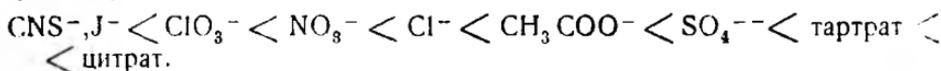
При сравнении эффекта, оказываемого различными электролитами, оказалось, что при одинаковой валентности они действуют различно. Это особенно относится к анионам. В опытах Гофмейстера для едва заметного помутнения щелочного раствора белка куриного яйца требовались следующие концентрации (в молях на литр) натриевых солей (табл. 101).

Таблица 101

Коагулирующие концентрации натриевых солей при действии на белок куриного яйца

Натриевая соль	Молей на литр	Натриевая соль	Молей на литр
Лимоннокислая . . .	0,56	Азотнокислая . . .	5,42
Виннокислая	0,78	Хлорноватокислая	5,52
Сернокислая	0,80	Иодистая	∞
Уксуснокислая . . .	1,69	Роданистая	∞
Хлористая	3,62		

Эти (и другие) наблюдения позволили Гофмейстеру расположить анионы по их возрастающей активности в ряд такой последовательности (ряд Гофмейстера):



Во многих случаях замечено, что роданиды и иодиды не только не осаждают сами белка, но препятствуют осаждению другими анионами.

Ряд Гофмейстера обращается при действии электролитов на кислые растворы белков. При кислой реакции роданид оказывается самым активным коагулятором, а цитрат, наоборот, действует очень слабо.

Фрейндлих называет ряд Гофмейстера «лиотропным рядом», считая, что различием действия ионов ряда обуславливается их влияние на гидратацию коллоида.

Так же, как и гидрофобные коллоиды, белки дают «неправильные ряды». Зоны коагуляции хорошо наблюдаются при действии солями тяжелых металлов. Небольшие концентрации дают сначала коагулят, при увеличении концентрации происходят растворение и перезарядка и, наконец, при еще большем увеличении концентрации — вторичная коагуляция.

Природный каучук, благодаря белковой защите, также показывает явление перезарядки. Вытекающий млечный сок некоторых растений (Latex), содержащий каучук, является золем, и частички каучука несут отрицательный заряд. pH золя имеет значение, близкое к 6. Если к золю прибавить кислоты и довести pH до 4,8, каучук коагулирует, но при подкислении до pH = 3,0 наступает перезарядка, и золь снова делается прочным. Дальнейшее подкисление снова вызывает коагуляцию.

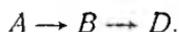
Насколько велика зависимость всех свойств белков от кислотности среды, хорошо иллюстрируется рисунком 152, показывающим изме-

ние способности к набуханию, вязкости и других свойств желатинны от pH среды.

Все изложенное указывает на большую близость свойств гидрофильных и гидрофобных коллоидов, но полное сходство не проявляется благодаря высокой гидратации первых. Именно вследствие гидратации многие белковые золи не коагулируют в изоэлектрической точке. Разряжение и одновременная с ним дегидратация с неизбежностью ведут к коагуляции.

Кройт указывает два способа коагуляции совместным действием электролитов и дегидрататоров.

Первый способ состоит в действии на золь веществами, которые сами энергично вступают в соединение с водой и поэтому могут отнимать ее у частиц золя. Этим способом можно дегидратировать белки при помощи, например, спирта или ацетона. Насколько, однако, прочна сольватная оболочка ультрамикрон, видно из того, что содержание спирта должно составить приблизительно 40%. Дегидратированный коллоид быстро коагулирует под действием электролитов. Этот путь на схеме рисунка 153 соответствует направлению:



Второй способ состоит в первоначальном разряде ультрамикрон и последующем действии водоотнимающих веществ.

На схеме это соответствует направлению:

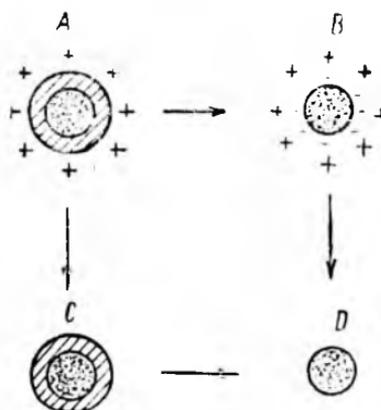


Рис. 153. Схема коагуляции обратимых коллоидов по Кройту.

Схема Кройта подтверждается экспериментальными данными.

Укажем еще на особое действие повышения температуры на растворы некоторых белков. При нагревании происходит процесс так называемого денатурирования белков, сущность которого не может считаться установленной, и белок свертывается. Хорошо денатурированный белок не коагулирует непосредственно от нагревания, но делается чувствительным к электролитам, подобно гидрофобным коллоидам. Интересно, что добавление к раствору белков некоторых веществ, например сахарозы, в значительной мере предохраняет их от денатурации.

ПЕПТИЗАЦИЯ

Состояние пептизируемого тела

§ 21. Чтобы вернуть скоагулированный коллоид обратно в состояние золя, очевидно необходимо тем или иным способом вернуть ему потерянные им заряды, так как коагуляция является следствием именно потери зарядов частицами золя.

Не всякий осажденный коллоид удается снова перевести в состояние золя. Наиболее легко это удается по отношению к тем веществам, которые в состоянии золя оказываются сильно сольватированными. Такие вещества, скоагулировав, удерживают большое количество дисперсионной среды и часто настолько большое, что коагуляция выражается не в образовании осадка, а в том, что весь золь целиком застудневает. Такое застуднение наблюдается с зольями кремневой кислоты, вольфрамовой кислоты, с зольями гидратов металлов и др.

Как известно, для коагуляции частицы золя не должны быть заряжены обязательно до нуля, так что между ними в коагуляте существуют силы отталкивания, и увеличение заряда превращает такие осадки снова в золи тем более легко, если индивидуальность частиц не вполне потеряна благодаря присутствию большого количества дисперсионной среды в студне.

Однако сохранение индивидуальности не необходимо для процесса пептизации. В прокаленной окиси железа, конечно, нет каких-либо прослоек жидкости между некогда существовавшими частицами дисперсной фазы золя, а между тем она пептизируется кремневой кислотой, содержащей кремнекислый натрий. Оловянная кислота, не содержащая гигроскопической воды и, следовательно, каких-либо «прослоек», также пептизируется при кипячении с едкими щелочами. Число подобных примеров можно было бы умножить, но и приведенные ясно показывают необязательность гидратированного состояния коагулята для возможности перевода его в золь пептизацией. Можно говорить лишь о том, что пептизация совершается тем легче, чем более оводнено твердое тело.

Пептизаторы

§ 22. Так как пептизация представляет процесс, обратный коагуляции, то можно установить два основных вида электролитной пептизации. Потеря заряда коллоидными частицами может быть вызвана либо удалением стабилизирующего электролита (например при диализе или электродиализе), либо прибавлением коагулирующего электролита. Поэтому, в зависимости от происхождения осадка, он может быть пептизирован либо прибавлением стабилизирующего электролита (например пептизация осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, хлорным железом или соляной кислотой), либо удалением коагулирующего электролита (например пептизация AgCl при отмывании от избытка NH_4Cl , при получении золя по реакции $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$).

Понятно, что не всякий электролит может пептизировать любой коагулят. Для этого необходимо, чтобы один из ионов электролита, взятого для пептизации, был потенциал-определяющим ионом.

Даже вполне одинаковые по химическому характеру вещества часто показывают различный пептизационный эффект. Так, едкий кали и едкий натр оба при кипячении пептизируют метаоловянную кислоту, но последний гораздо слабее, как видно из таблицы 102, где приводятся результаты обработки SnO_2 эквивалентными между собой количествами KOH и NaOH .

Пептизация метаоловянной кислоты едким кали и едким натром

Число молей SnO_2 на 1 моль KOH или NaOH	Результат кипячения	
	с KOH	с NaOH
100	Раствор, но мутный, опалесцирующий	Не пептизирует
50	Прозрачный раствор	Частичная пептизация; остается осадок
25	Небольшая опалесценция	Сильно мутный раствор
12,5	Прозрачный раствор	Слабо мутный раствор
7,5	»	Прозрачный раствор
1	»	»

При процессе пептизации SnO_2 большими количествами щелочи грубодисперсные частицы, адсорбируя щелочь и приобретая заряд, распадаются на высокодисперсные частицы, переходящие в жидкость.

Прямое наблюдение Зигмонди в ультрамикроскоп показало, что увеличение количества пептизатора действительно влечет дробление частиц. Зигмонди наблюдал, как при действии хлорного железа от осадка гидрата окиси отделялись коллоидные частицы, совершающие броуновское движение, и как эти частицы в более концентрированных растворах на глазах наблюдающего распадались на несколько более мелких, из которых каждая совершала самостоятельное движение.

Виды пептизации

§ 23. Во. Оствальд различает (по крайней мере) два вида пептизации: адсорбционную и диссолюционную. Адсорбционной пептизацией называется такой вид, когда нет оснований предполагать временного или частичного молекулярного растворения коагулята. Примером этого вида может служить пептизация гидрата окиси железа раствором хлорного железа. Диссолюционной пептизацией называется такая, течение которой можно представить как состоящее из двух фаз: первой — молекулярного растворения и второй — адсорбции на нерастворившейся части коагулята продуктов молекулярного растворения. К этому виду обыкновенно относят пептизацию оловянной кислоты едкой щелочью. С этой точки зрения процесс представляется следующим образом. Едкий кали при кипячении растворяет молекулярно часть оловянной кислоты с образованием K_2SnO_3 . Образовавшийся оловянноокислый калий диссоциирует и адсорбируется твердой оловянной кислотой, причем адсорбируется ион SnO_3^{--} , а противоионом оказывается калий. Под влиянием полученных зарядов гель пептизирует.

Явление набухания, которое ближе будет рассмотрено при изучении обратимых коллоидов и которое выражается в том, что твердый сухой коллоид как бы впитывает в себя растворитель, также может

рассматриваться как вид пептизации, или ее первая ступень. Поскольку речь идет о неорганических коллоидах, явление набухания за счет поглощения воды не имеет ясного выражения, но если коллоид, например $Fe(OH)_3$, помещен не в воду, а в раствор кислоты, или, например, каолин в раствор щелочи, то набухание имеет место.

Влияние количества твердой фазы на результат пептизации

§ 24. Когда соляная кислота действует на мрамор или металлический цинк, имеющийся в избытке, то количество хлористых кальция или цинка, переходящих в раствор, зависит только от количества взятой кислоты. Гарди заметил резкое отличие явлений пептизационного растворения от обычного типа растворения, состоящее в том, что количество пептизированной твердой фазы зависит от количества исходного твердого вещества, а именно, чем больше было взято последнего, тем больше его переходит в раствор при неизменном количестве пептизатора. Более подробное исследование показало, что хотя абсолютное количество пептизированного геля растет, но в процентном отношении к исходному веществу оно уменьшается, как видно из таблицы 103.

Таблица 103

Пептизация увеличивающихся количеств осадка неизменным количеством пептизатора

Исходное количество твердой фазы	10	20	30	40
Абсолютное количество пептизированного вещества	9,93	19,23	22,39	25,81
Процент пептизированного вещества	99,3	96,14	74,64	64,52



Рис. 154. Кривая пептизации каолина раствором гумуса.

Естественно ожидать, что по мере увеличения исходного количества материала мы приходим к тому, что процент пептизированного дойдет до нуля. Это ожидание оправдывается, и все явление объясняется тем, что по мере увеличения пептизированного количества частицы получают все меньший и меньший заряд, так как пептизатор распределяется

все на большее число частиц. Наконец, наступает момент, когда заряд, который он мог бы сообщить частице, оказывается слишком мал, и пептизации не происходит.

Бузаг исследовал важный процесс пептизации каолина раствором гумуса и нашел такие же соотношения, как указано выше. Данные, полученные Бузагом, изображены графически на рисунке 154.

Применение пептизации

§ 25. Кроме того, что пептизацией объясняется большое число явлений, из которых некоторые были упомянуты выше, они находят и техническое применение для увеличения прочности искусственно получаемых суспензий, например при раздроблении веществ в коллоидных мельницах. Особенно важна в практическом отношении пептизация различных загрязнений растворами мыла. Действие мыла объясняется не щелочной реакцией его растворов, так как растворы едких щелочей или соды такой же щелочности далеко уступают мылу в моющей способности. Последняя объясняется тем, что коллоидный ион мыла, являясь диполем, легко адсорбируется различными загрязнениями ткани или других предметов, сообщает загрязнениям заряд и переводит их в состояние золя, т. е. пептизирует их. В виде золя эти загрязнения и удаляются с предмета.

ГЕЛИ, ИЛИ СТУДНИ

Классификация студней

§ 1. Золи многих обратимых коллоидов, как, например, агар-агара и желатины, а также некоторых необратимых — гидрата окиси церия, гидрата окиси железа, кремнекислоты и т. п. способны при известных условиях целиком переходить в особое твердое состояние без видимого разделения на фазы. Этот процесс носит название застудневания, или желатинизации, а продукт — студня, или геля.

Студень можно получить не только осуществлением условий желатинизации золя, но также исходя из сухого обезвоженного коллоидного вещества путем погружения его в воду.

Происходящий при этом процесс впитывания воды сопровождается увеличением объема коллоидного вещества и носит название набухания.

Осуществление условий желатинизации и набухания является двумя способами получения студней.

Необратимые коллоиды не дают студней методом набухания.

Всякий студень может терять воду испарением, но свойства продуктов, получаемых при высушивании, различны для обратимых и необратимых коллоидов.

Когда высушивается желатиновый студень, его свойства изменяются постепенно: постепенно увеличивается твердость, постепенно уменьшается объем и т. д.; если же высушить студень кремнекислоты, то с некоторого момента, соответствующего определенному содержанию воды, его объем перестает уменьшаться, студень, потерявший известное количество воды, резко меняет свои физические свойства, делаясь хрупким. Эти различия в поведении кладутся в основу классификации студней на эластичные и хрупкие. Эластичные способны восстанавливать свою форму после насильственной деформации. Надо помнить, однако, что деление гелей на хрупкие и эластичные не безусловно.

Примером эластичных гелей Фрейндлих считает желатиновые гели и каучук. Как пример неэластичных он приводит кремнекислоту. Но свойства гелей изменчивы и зависят от способа приготовления и различных других условий. Гель кремнекислоты, полученный из достаточно хорошо отдиализованного растворимого стекла, дрожит, как самое нежное желе, и при падении подпрыгивает, как мяч, а с другой стороны, каучук при низких температурах может быть растерт в порошок, настолько он делается хрупким.

ЖЕЛАТИНИРОВАНИЕ

Влияние концентрации, температуры, времени

§ 2. Застудневание представляет явление, родственное коагуляции, и все факторы, обуславливающие коагуляцию, точно так же действуют и при застудневании. Совершенно ясно, что для застудневания целиком всего золь нужна достаточная концентрация коллоида, так как он должен удержать весь наличный растворитель. В этом отношении вещества, способные давать студни, сильно различаются между собой. Желатина дает студень при концентрации в 1—1,5⁰/₀, глютин трудно застудневает в 5⁰/₀ растворе, а, например, раствор агар-агара, с содержанием только 0,25⁰/₀, уже дает твердый студень. Насколько зависит консистенция студня от количества воды, хорошо видно на примере кремнекислоты: при содержании 94—97,3⁰/₀ воды студень имеет вид желе, дрожит при сотрясениях, заплывает, при 90—92⁰/₀ воды режется, при 74,9⁰/₀ делается ломким и при содержании 64⁰/₀ воды может быть растерт в порошок.

Сильное влияние на застудневание оказывает температура. Совершенно твердый при комнатной температуре 10⁰/₀ желатиновый студень при нагревании в теплой (40—50°) воде быстро разжижается и переходит в золь.

Процесс застудневания не совершается мгновенно при достижении золем определенной температуры, но требует более или менее продолжительного времени, необходимого для перегруппировки составных частей в вязкой системе. Это постепенное застудневание носит название созревания. Оно продолжается и после того, как уже образовался студель, и выражается в приобретении им большей механической прочности.

Влияние электролитов на застудневание

§ 3. Как и в случае коагуляции, различные электролиты не одинаково влияют на процесс застудневания. Это влияние можно оценивать, измеряя время, протекшее с момента прибавления электролита к золю до его застудневания. Здесь имеет значение лиотропный ряд, почти такой же, какой рассматривался выше. Из таблицы 104, составленной по данным Левитеса, видно, что преимущественное влияние на застудневание имеют анионы, в то время как катионы независимо от валентности почти не отличаются по своему действию.

Таблица 104

Время полного застудневания глютина в присутствии электролитов (15°С)

(5 г глютина на 100 см³ воды)

Электролит	Число минут	Электролит	Число минут
Хлористый аммоний .	90	Уксуснокислый натрий	40
Хлористый натрий . .	90	Сернистый аммоний	25
Хлористый калий . . .	85	Сернокислый натрий	30
Хлористый магний . . .	90	Роданистый аммоний	Не застудневает
Иодистый калий	195	Роданистый калий	Не застудневает
Иодистый натрий	200		
Уксуснокислый калий .	45		

Раствор глютинна той же концентрации без электролитов застудневает в 50 минут, и из приведенных данных следует, что некоторые из анионов задерживают застуднение, а другие ускоряют его.

Анионы, замедляющие желатинирование, проявляют свое действие тем сильнее, чем выше их концентрация, но между собой в этом отношении сильно различаются.

Ультрамикроскопические наблюдения зелей гидратированных коллоидов по большей части невозможны, так как между дисперсионной средой и мицеллами нет резкой границы, вследствие чего световой луч не претерпевает ясного изменения направления. Обыкновенно замечается только свечение поля.

При медленном охлаждении достаточно концентрированного раствора желатины, помещенного под ультрамикроскопом, видно, что свечение поля делается постепенно ярче. На некоторой стадии застуднения начинают появляться субмикроны, находящиеся в интенсивном броуновском движении, и, наблюдая их, можно видеть, как они замедляют свое движение, очевидно соединяясь друг с другом, потом начинают только колебаться и, наконец, еще больше увеличившись, останавливаются (наблюдения Бахмана).

Это наблюдение убеждает, что желатинирование заключается в укрупнении частиц и, таким образом, является процессом, родственным коагуляции.

НАБУХАНИЕ

Зависимость степени набухания от компонентов

§ 4. Если сравнить явление набухания с явлением растворения, то получается как бы обращение процесса. При растворении частицы отделяются от твердого тела и диффундируют в растворитель; при набухании частицы растворителя диффундируют в гель.

В результате этого процесса «впитывания» объем геля сильно увеличивается.

Набухание не является просто пропитыванием твердого тела жидкостью и заполнением его пор: при этом не могло бы быть увеличения объема. До возникновения студня путем набухания необходимы определенные физико-химические отношения между твердым телом и жидкостью.

О закономерностях, имеющих здесь место, известно, однако, очень мало. Опыт показывает, что одни гели набухают, например, в воде (желатина, белок, крахмал), но не набухают в сероуглероде или бензоле. Другие (каучук), наоборот, хорошо набухают именно в сероуглероде и бензоле, но не набухают в воде.

Многие вещества оказываются способными набухать в нескольких жидкостях, но и здесь взаимодействия оказываются различными, и в то время как в одной какой-нибудь жидкости набухают сильно, в другой едва заметно.

Таблица 105 также показывает различные набухания в разных жидкостях.

Набухание каучука в разных жидкостях ($t^{\circ} = 16^{\circ}$)

Жидкость	Поглощение жидкости в 1 минуту (миллимоли на 1 г каучука)	Поглощение жидкости в 24 часа (миллимоли на 1 г каучука)
Сероуглерод	10,8	135
Хлороформ	4,1	121
Толуол	2,3	69,9
Бензол	1,9	66,4
Этиловый эфир	1,8	33,3
Ксилол	1,25	52,0
Хлорбензол	0,67	43,3
Нитробензол	0,19	19,1

Методы измерения набухания

§ 5. Ввиду большого значения набухания естественных коллоидов для физиологии и техники было предпринято большое число попыток для выработки методики измерения набухания.

При этих измерениях можно ставить вопрос об определении или количества поглощенной жидкости или увеличения объема. Первый вопрос решается проще всего методом Гофмейстера, по которому точная навеска набухающего геля помещается в жидкость и по достижении равновесия взвешивается для определения привеса. Многократные взвешивания через определенные промежутки времени применяются, когда хотят определить скорость набухания. Если исследуют набухание геля не в жидкости, а в парах, то употребляют эксикаторы, в которые наливается серная кислота той или иной концентрации с нужной упругостью пара. Заметим здесь же, что при прочих равных условиях в парах гель набухает гориздо меньше, чем будучи погружен в самую жидкость.

Во. Оствальд для определения набухания измеряет увеличение длины столбика геля. С этой целью такой столбик помещается в стеклянную «напривляющую» трубку, измеряется его длина, и трубка со столбиком погружается в жидкость. Трубка не позволяет столбику искривляться, и поэтому его удлинение легко измерять по окончании набухания. Предполагая, что гель равномерно набухает во все стороны, можно рассчитывать увеличение его объема.

Интересно, что сумма объемов взятого сухого геля и поглощенной им жидкости всегда больше объема набухшего геля. Таким образом, набухание геля сопровождается уменьшением общего объема системы гель — жидкость и удельный вес набухшего геля больше среднего арифметического составных частей.

Давление набухания

§ 6. Наблюдаемое уменьшение объема позволяет предполагать наличие чрезвычайно больших сил, действующих при набухании и заставляющих жидкость соединяться с гелем. Представление о величине этих сил можно составить, измерив давление, которому нужно подвергнуть

гель, чтобы воспрепятствовать его набуханию. Такие измерения были сделаны Позняком.

Им предложена эмпирическая формула для вычисления давления P :

$$P = P_0 \cdot C^k,$$

где C — количество граммов сухого вещества в $1\,000\text{ см}^3$ геля, P_0 и k — константы

Величину давления газа, препятствующего набуханию, называют давлением набухания. Представление о величине давления набухания и об удовлетворительности формулы Позняка можно составить из рассмотрения таблицы 106.

Т а б л и ц а 106

Набухание желатины в воде (комнатная температура) $P_0 = 0,0002704$, $k = 2,9715$

P (в граммах на 1 см^3)	C (наблюд.)	C (вычисл.)
520	306,3	283
720	317,1	315
1 120	361,3	366
2 120	460,5	454
3 120	504,4	517
4 120	555,0	567
5 120	613,3	610

Как видно, чем суше был исследуемый препарат желатины (чем больше C), тем большее давление набухания он обнаруживал. Совершенно сухие вещества набухают при давлениях, измеряемых $1\,000$ и больше атмосфер.

Давление набухания хорошо известно с очень давнего времени. Еще древние египтяне поль-

зовались им для раскалывания каменных глыб. С этой целью в имеющиеся в глыбах трещинки загонялись клинья из высушенного дерева, и затем эти клинья поливались водой. Разбухающее дерево разрывало камень.

Влияние электролита на набухание

§ 7. Влияние электролитов на набухание весьма велико. Водородные ионы оказывают наименьшее влияние в изоэлектрической точке, по обе стороны от которой набухание увеличивается. При постепенном увеличении концентрации водородных ионов набухание сначала растет, но, достигнув максимума, начинает уменьшаться. Почти все кислоты обуславливают максимум при $pH = 3,2$, так что влияние анионов сказывается мало, но в солях их влияние превалирует. Исследования Гофмейстера и Паули показали, что действие катионов (кроме водорода) незначительно по сравнению действием анионов, последние же располагаются в ряд, подобный уже упоминавшемуся выше. Наиболее благоприятствующим набуханию оказывается анион родановой кислоты, наименее благоприятствующим (задерживающим набухание) — анион серной кислоты, остальные располагаются между ними в такой последовательности: $CNS^- > J^- > Br^- > NO_3^- > ClO_3^- > Cl^- > CH_3CO_2^- > C_4H_5O_6^- > SO_4^{--}$.

Анионы, стоящие в середине ряда, не оказывают заметного влияния на набухание.

При действии на гели смесями электролитов наблюдается явление антагонизма, еще недостаточно хорошо изученное.

Что касается электролитов, то их влияние по большей части отрицательное.

Заметим еще, что чем старше гель, тем меньше его способность к набуханию.

Значение набухания в физиологических и технических процессах

§ 8. Не имея возможности подробно останавливаться на этих процессах, рассматриваемых в физиологии и технологии, ограничимся немногими примерами. Хорошо известно, что первой стадией прорастания зерна является его набухание, т. е. увеличение его объема после смачивания или помещения во влажную атмосферу. Лишь после набухания зерна оказываются возможными реакции, сопровождающие рост и не идущие при сухом состоянии геля. В молодых растущих организмах все процессы обмена совершаются особенно энергично, и содержание воды в них, степень набухания их коллоидов тем больше, чем организм моложе. В период интенсивного роста, усиленного деления клеток в начале утробной жизни младенца степень набухания коллоидов столь велика, что вода составляет 95% веса плода. Содержание воды у новорожденного составляет уже $70-75\%$, у взрослого — $59-60\%$. Постепенное старение коллоидов сопровождается уменьшением способности к набуханию, и в живом организме к старости замедляются процессы обмена, замечается буквально высыхание человека, уменьшение его объема: морщины, являющиеся характерным признаком старости, являются следствием потери коллоидами способности к набуханию.

Способностью гелей к набуханию широко пользуются в технике в разнообразных производствах.

Структура гелей

§ 9. Исследователи, занимающиеся разрешением вопроса о строении гелей, создали разные теории, опираясь на свои микроскопические и ультрамикроскопические наблюдения.

Исходя из своих наблюдений над эмульсией масла в желатине, Бючли высказал мнение, что строение геля подобно соту и клеточной ткани, причем стенками «сота», или клетки, являются коллоидные вещества, жидкость же — содержимым этих клеток, или ячеек «сота». Для подтверждения своей теории он обрабатывал желатиновые гели водоотнимающими веществами — спиртом, хромовой кислотой и др. В результате такой обработки сотообразная структура выступала совершенно явственно. Бючли даже определил размеры ячейки и толщину их стенок, причем первые оказались порядка $1-1,5\mu$, а вторые $0,2-0,3\mu$.

Таких же представлений о структуре студня держался и Квинке, считавший, что стенки «клетки» и наполняющая их жидкость имеют один и тот же качественный состав, но в стенках содержится мало жидкости на большое количество сухого материала, а в заполняющей жидкости отношение обратное.

Однако Бючли ничем не доказал, что до обработки спиртом гель имел то же самое строение, что и после обработки; не доказал, что не водоотнимающее вещество создавало ту структуру, которую он наблюдал.

Бахман и Зигмонди считают, что в геле, как и в золе, коллоидное вещество представляет дисперсную фазу, а жидкость — дисперсионную среду, и все отличие геля от золя видят в том, что в первом расстоянии между мицеллами имеет размеры тонких пленок, или прослоек. Так же, как и Бючли, Бахман доказывает положение своей теории непосредственным наблюдением в ультрамикроскоп.

По поводу строения гелей Сведберг замечает, что даже в тех случаях, когда частицы золя, на которых образуется гель, излучали столько света, что могли быть видимы в ультрамикроскоп, те же частицы в уже образовавшемся геле неразличимы в ультрамикроскоп ввиду большого их числа в единице объема. Что же касается таких коллоидов, как желатина или агар-агар, то их мицеллы в состоянии золя в ультрамикроскоп невидимы, почему и трудно проводить параллели между состоянием этих коллоидов в золях и гелях.

Тиксотропия

§ 10. Еще Коттон и Мутон заметили, что после продолжительного кипячения золь гидрата окиси железа через некоторое время после помещения капли его под ультрамикроскоп не дает картины броуновского движения, но что это движение вновь возобновляется, если встряхивать или вообще механически перемешивать препарат.

Впервые подробно исследовали подобные явления Шалек и Зегвари (1923). Если к достаточно концентрированному золю, например гидрата окиси железа, прибавить электролит в количестве, недостаточном для коагуляции, то, спустя некоторое время, продолжительность которого зависит и от концентрации золя и от количества электролита, замечают, что золь целиком желатинирован. Однако стоит встряхнуть такой гель, как он тотчас превращается в прежнего вида золь, но, спустя определенное время, вновь застудневает и снова может быть превращен встряхиванием в золь и т. п.

Это явление превращения геля в золь механическими воздействиями и получило название тиксотропии. Как правило, тиксотропные превращения обратимы и могут быть повторены с одним и тем же объемом неограниченное число раз.

В таблице 107 даются осаждающие способности (С) некоторых электролитов и их же количества (v), необходимые для вызывания тиксотропного застудневания через 400 секунд после встряхивания.

Т а б л и ц а 107

Количество электролитов, вызывающее коагуляцию и тиксотропию золя гидрата окиси железа [4,92 г Fe(OH)₃ в литре]

Электролит	v	C
Хлористый натрий	45	325
Хлористый калий	45	350
Бромистый калий	62	500
Едкий натр	18	6,5
Сернистый натрий	12	3,25
Щавелевокислый натрий	9,5	1,7
Лимоннокислый калий	7	1,7

Интересно, что в зависимости от концентрации золя и электролитов застуднение после встряхивания совершается через строго определенные промежутки времени.

Тот факт, что после встряхивания получается золь прежней степени дисперсности, указывает, что при тиксотропных превращениях частицы не сливаются друг с другом, не укрупняются, чем этот процесс отличается от коагуляции. Однако определенные механические свойства системы указывают, что между отдельными мицеллами возникла какая-то, хотя и не очень прочная, связь.

Исследование Хаузера позволяет сделать вывод, что связь между частицами осуществляется за счет чрезвычайно разросшихся сольватных оболочек мицелл. Надо думать, что, кроме нормальной оболочки, прочно держащейся вокруг мицеллы, создаются еще сферы ориентированных молекул, часть которых принадлежит одновременно двум (или больше) мицеллам и таким образом является между ними связью, обуславливающей тиксотропное застуднение. Схема представлена на рисунке 155, где знаком I обозначены мицеллы, знаком II — мицеллы с гидратной оболочкой, знаком III — то же, окруженные сферами ориентированных молекул, и знаком IV — состояние тиксотропного геля, когда число сфер возросло и стало уже невозможным поступательное броуновское движение мицелл.

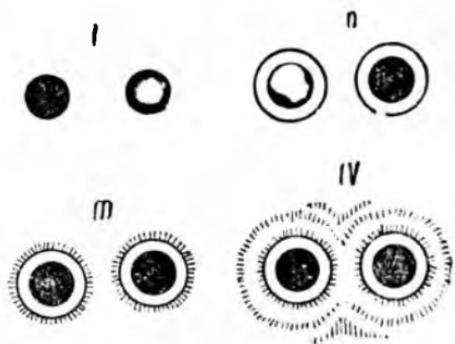


Рис. 155. Схема тиксотропного застуднения.

Коллоиды в состоянии студней удерживают большое количество воды, и при накоплении их в почве они должны влиять на ее водный режим; поэтому очень ценным является наблюдение рядом исследователей того факта, что почвенные суспензии способны к тиксотропным превращениям. Маттсон наблюдал резко выраженное явление тиксотропии на бентоните, гель которого после энергичного встряхивания превращался в золь настолько подвижный, что проходил через капилляр вискозиметра. То же явление Бузаг наблюдал на суспензии каолина, Во. Оствальд — на суспензии талька в четыреххлористом углероде. Толщина лиосфер во всех случаях оказалась весьма значительной.

Тиксотропные изменения имеют место и в слабых растворах желатины и других органических коллоидах и, что особенно важно, в живой протоплазме и поэтому играют роль в жизни живой клетки.

Синерезис, или отмокание

§ 11. Если на набухший гель производить давление, то из него можно отжать воду (или другую жидкость), для этого нужно, чтобы производимое давление было больше давления набухания. Однако гели часто отделяют жидкость и без всякого внешнего воздействия. Это явление носит название синерезиса, или отмокания гелей. Типич-

ный, хорошо всем известный пример синерезиса — отсекание простокваши сывороткой.

Самопроизвольность отмокания показывает, что внутри геля имеются силы, достаточные для такого отделения жидкости.

Синерезис наблюдается при многих процессах обыденной жизни, техники и пр.

При первых стадиях черствения хлеба вес его не уменьшается, следовательно, черствение происходит не за счет испарения воды. Оказывается, крахмальный набухший, а потому мягкий и нежный наощупь гель «отмокает», из него выделяется вода, а потому сам он делается жестким. Явление синерезиса наблюдается при изготовлении взрывчатых веществ, например кордит синеретически выделяет нитроглицерин. Образование патологических опухолей (отеки), а также секреция желез рассматриваются как проявления синерезиса. Ввиду такого разнообразия процессов, в которых явление синерезиса играет одну из первых ролей, было употреблено много старания для выяснения природы этого явления, чтобы иметь возможность овладеть и управлять им, однако результаты еще незначительны.

Опыты показывают, что синерезис находится в зависимости от концентрации геля, однако зависимость различна для разных гелей.

Гель кремневой кислоты выделяет тем больше жидкости, чем выше его концентрация, гидрогели агар-агара или крахмала, наоборот, выделяют жидкости тем больше, чем их концентрация слабее. Нет однообразия и во влиянии реакции среды на синерезис: желатиновый гель отделяет жидкости больше в изоэлектрической точке, а гель кремневой кислоты не в изоэлектрической. Состав отделяемой жидкости сложный: в нее переходят электролиты и всегда частично коллоид, из которого состоит гель, так что отделяющаяся жидкость является золей этого коллоида.

Гистерезис

§ 12. Оводнение гелей необратимых коллоидов гидратов окисей железа и алюминия, кремневой кислоты и др. не ведет к набуханию, какое характерно для гелей желатины, каучука и т. п. Объем геля кремнекислоты, поглощающего воду, остается почти неизменным. Это указывает, что характер поглощения воды гелем кремнекислоты иной, чем у желатины, и сводится в значительной мере к заполнению пор, которыми пронизан кусок геля. Подтверждением этого служит то, что этот гель может одинаково поглощать не только воду, но и спирт, и бензол, и другие жидкости.

Характерной особенностью этих гелей является ход кривых поглощения и отдачи воды, который оказывается различным для этих двух противоположных процессов.

На рисунке 156 кривая $ABCD$, состоящая из двух ветвей AB и CD , соответствует упругости пара обезвоживаемого геля, кривая $DCEF$ — упругости пара оводняемого геля. Как видно из рисунка, имеется область, в которой оводняемый гель, для того, чтобы вобрать в себя определенное количество воды, должен быть помещен в атмосферу с более высокой упругостью водяного пара, чем он сам имеет во время

процесса обезвоживания при том же содержании воды. Происходит запаздывание оводнения — гистерезис.

При процессе обезвоживания наблюдаются явления, которые проливают некоторый свет на очень мало исследованную область строения гелей.

Сильно оводненный гель прозрачен и при постепенном обезвоживании сохраняет свой вид, пока содержание воды не станет соответствовать точке *B*. При дальнейшем обезвоживании он делается мутным и тем больше, чем сильнее обезвоживается. Достигнув степени оводнения, соответствующей точке *C*, он снова делается прозрачным и отдает новые порции воды лишь при нагревании. Эти явления хорошо объясняются при допущении, что гель пронизан капиллярами. Процесс в этом случае рисуется так, что в начале обезвоживания (участок *AB*) удаляется вода из капилляров геля, причем ее испарению способствует некоторое сжатие геля, которое выдавливает эту воду, так



Рис. 156. Кривая давления пара при обезвоживании и оводнении кремнекислоты.

что она доходит до поверхности куска геля. Когда гель сожмется до возможного для него предела, вода должна поступать за счет опорожнения капилляров, и наступает, во-первых, резкий перелом упругости пара, и, во-вторых, помутнение, как следствие наступившей большой неоднородности материала, в котором капилляры частично заполнены водой, а частично водяными парами и воздухом (участок *BC* кривой). Когда (точка *C*) все капилляры освобождены от жидкой воды и последняя лишь смачивает стенки капилляров, неоднородность уменьшается, и гель снова делается прозрачным.

При оводнении частично или совершенно обезвоженного геля вода должна поступать в сухие капилляры, почему кривые оводнения и обезвоживания не совпадают. Если оводнению подвергать гель, имеющий состояние, характеризующееся точкой *L*, то оводнение совершается по кривой *LF*, а не *LB*; также и при обезвоживании геля, оводненного до состояния *E*, процесс идет по кривой *EK*, а не возвращается по кривой *EC*. Процессы обезвоживания и оводнения оказываются необратимыми.

Адсорбция в гелях

§ 13. При адсорбции гелями обратимых коллоидов особенно приходится считаться с адсорбцией растворителя. В связи с чрезвычайно сильно развитой способностью поглощать растворитель наблюдаются такие факты, как кристаллизация растворенных веществ. Людвиг наблюдал, что при опускании сухого свиного пузыря в крепкий раствор поваренной соли поглощается так много воды по сравнению с адсорбированным количеством хлористого натрия, что раствор ока-

зывается пересыщенным, и хлористый натрий выпадает в виде кристаллов.

Адсорбция гелями, не способными к набуханию, совершается по обычным законам. Обладая большой поверхностью, эти гели являются хорошими адсорбентами. Гель кремнекислоты адсорбирует газы, пары. В последнее время им успешно пользуются для обесцвечивания минеральных масел. В технике он носит название «силикагель». Благодаря пористости он может окрашиваться во всю толщу различными молекулярно-или ионнорастворимыми веществами. Частицы коллоидов внутрь не проникают, и при обработке куска геля кремнекислоты золем серебра получается красиво посеребренный снаружи кусок геля. Заряд геля играет большую роль при проникновении в него или через него различных веществ. Даже при достаточно широких капиллярах противоположно заряженные частицы не могут проходить через них, адсорбируясь стенками капилляра (по крайней мере до разряда или перезарядки). С этим обстоятельством приходится считаться при ультрафильтрации.

Диффузия и реакции в гелях

§ 14. Диффузия и реакции в гелях имеют исключительно большое значение в физиологии, так как стенки клеток организмов и содержимое клеток имеют строение гелей. От проницаемости мембран в значительной мере зависит скорость диффузии через них. Диффузия в гелях уменьшается с увеличением концентрации коллоидного вещества, кроме того, здесь возможны явления адсорбции и возникновение разности потенциалов по обеим сторонам мембраны. Все эти обстоятельства очень осложняют явление диффузии.

Реакции, протекающие в гелях, могут давать растворимые продукты или твердые осадки. Первые изучались мало, в то время как вторые подвергались многочисленным исследованиям.

В зависимости от рода геля и его концентрации результаты оказываются различными. Не меньшее влияние оказывают химический характер и концентрация реагирующих веществ. Гатчек и Симон готовили гель кремнекислоты на растворе хлорного золота и на этот гель действовали щавелевой кислотой. Щавелевая кислота восстанавливает соли золота до металла, и в результате реакции Гатчеку удалось получить золото в виде кристаллов до 3 мм в поперечнике. Подбирая подходящие условия, можно получить кристаллы металлической меди и т. п.

Большой интерес представляет явление ритмических реакций в гелях, открытое Лизегангом. Если приготовить желатиновый студень не на воде, а на слабом растворе хромпика и дать ему застыть в пробирке, то, наливая на студень раствор азотнокислого серебра, получают своеобразную картину образования осадка двуххромовокислого серебра внутри студня; при постепенной диффузии серебра в студень осадок образуется не в виде непрерывного столбика, а распадается на ряд слоев, в промежутке между которыми желатина свободна от двуххромовокислого серебра. Такие кольца получаются не с любой парой веществ, образующих нерастворимые осадки, и не при любых концентрациях.

а в строго определенных пределах. Например, не удастся получить в желатине колец хлористого серебра. Можно получать такие же кольца иначе, разливая желатину с хромпиком по стеклянной пластинке и помещая в середину застывшего слоя каплю раствора азотнокислого серебра. На рисунке 157 дана фотография «колец Лизеганга» из двуххромовокислого серебра, полученного действием капли 50% AgNO_3 на 25% гель желатины, приготовленный на 0,1% растворе хромпика.

Явление Лизеганга решило загадочный до его открытия вопрос о способе образования слоистых минералов, подобных агату, яшме и т. п.



Рис. 157. Кольца Лизеганга.

АЭРОЗОЛИ

Сходство с гидрозольми

§ 15. После изучения главнейших свойств гидрозолей не так трудно разобраться в свойствах аэрозолей. Удобнее всего применить метод сравнения этих двух дисперсных систем.

Аэрозоли построены много проще, поскольку их дисперсионная среда — газ — является самым простым состоянием материи. В них не приходится производить поисков и измерений осмотического давления или понижения точки замерзания и т. п., но такие свойства, как броуновское движение, оптические, адсорбционная способность, проявляют себя в полной мере.

Для получения аэрозолей применимы те же основные методы, что и для получения гидрозолей: метод дисперсионный и конденсационный и, как для случая гидрозолей, первый метод имеет меньшее значение. Методом дисперсии можно получить аэрозоль, если струю жидкости направлять на пластину методом удара: так образуются туманы около водопадов и водяных мельниц. Пульверизируя раствор твердого вещества в легко испаряющейся жидкости, можно получить дым — систему $m + T$.

Методы конденсации разнообразнее. Многие химические реакции ведут к образованию аэрозолей. Таковы хорошо известные взаимодействия между газообразным аммиаком и хлористым водородом, между сероводородом и сернистым газом и многие другие.

Хорошо известен способ образования туманов действием α -лучей на адиабатически расширенный пар (камера Вильсона).

Как правило, аэрозоли не стойки и в отсутствии конвекционных токов быстро осаждаются, но они могут адсорбировать газы и твердые тела, в результате чего иногда получаются «защищенные» аэрозоли. Знаменитые лондонские туманы, целыми неделями висящие в воздухе, имеют настоящую защитную оболочку из продуктов перегонки угля — каменноугольной смолы, оказывающей такое же действие, как желатина на гидрозоль серебра.

Аэрозоли, как и гидрозолы, показывают явление коагуляции. Типичнейший пример такой коагуляции — дождь. Это коагулят аэрозоля, каковыми являются облака. Одной из причин коагуляции облаков являются электрические разряды в верхних слоях атмосферы.

Различие между гидро- и аэрозолями

§ 16. Главнейшее различие аэрозолей от гидрозолей составляет малая величина или даже отсутствие заряда дисперсной фазы аэрозолей. Если аэрозоли и дают явление электрофореза, то частицы движутся не все, притом часть их идет к катоду, а часть к аноду.

Ионизация газа увеличивает число заряженных частиц. Ввиду этой особенности частиц аэрозолей делается понятным, почему в установке Коттреля для электрофоретической очистки топочных газов требуется вольтаж свыше 100 000 вольт и электрод в виде острия (стержень). С острия стекает электричество, которое и заряжает частицы дыма, после чего только они могут электрофоретически переноситься с достаточной скоростью.

ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Равновесие Дольмана

Как известно, осмотическое давление имеет большое значение для теории молекулярно-дисперсных систем. При рассмотрении коллоидно-дисперсных систем мы практически не пользовались представлениями, связанными с осмотическим давлением. Это не случайно, так как осмотическое давление коллоидных растворов представляет величину, трудно определяемую экспериментально, и, кроме того, теоретическая интерпретация его также представляет затруднения.

Если в объеме v заключено n частиц, то осмотическое давление раствора будет:

$$P = \frac{RT}{N} \cdot \frac{n}{v},$$

где N — постоянная Авогадро.

В коллоидном растворе находятся три вида частиц, принимающих участие в создании осмотического давления:

1. Ионы электролита в интермицеллярной жидкости (n_1).
2. Протиоионы (n_2).
3. Гранулы (n_3).

Следовательно, осмотическое давление коллоидного раствора будет иметь следующую величину:

$$P = \frac{RT}{N} \cdot \frac{n_1 + n_2 + n_3}{v}.$$

Это уравнение может быть представлено так:

$$P = \frac{RT}{N} \cdot \frac{n_1}{v} + \frac{RT}{N} \cdot \frac{n_2 + n_3}{v}.$$

Первый член представляет осмотическое давление электролитов в интермицеллярной жидкости (P_e), второй член — осмотическое давление коллоида (P_k):

$$P = P_e + P_k.$$

Для теории коллоидов, конечно, большой интерес представляет второй член и на определение его было затрачено много усилий.

Понятно, что недиализированный коллоид не может служить для определения P_k ввиду наличия электролитов в интермицеллярной жидкости.

К тому же, так как обычно $n_1 \gg n_2 + n_3$, то P_k составляет незначительную часть P_e . Поэтому естественно, что пытались определить осмотическое давление коллоидных растворов, предварительно диализированных. Но здесь мы встречаемся с одним весьма существенным затруднением.

По мере диализа у лиофобных коллоидов происходит гидролиз молекул ионогена, приводящий к уменьшению числа противоионов n_2 и к уменьшению числа гранул (n_3), благодаря укрупнению мицелл. По мере диализа P_k падает. На какой стадии диализа нужно остановиться? 100-процентная очистка лиофобного коллоида приводит к коагуляции его. Следовательно, невозможно установить ту степень диализа, которая отвечает исчезновению ионов интермицеллярной жидкости. Во всяком случае мы не можем определить осмотическое давление данного коллоида, так как процесс диализа изменяет степень дисперсности и состояние двойного электрического слоя мицеллы.

Поэтому Дюкло предложил измерять P_k в присутствии электролитов интермицеллярной жидкости. От коллоидного раствора ультрафильтрацией отделяется интермицеллярная жидкость. Ультрафильтрат применяется в качестве внешней жидкости. Во внешнем сосуде осмотическое давление P_e , во внутреннем $P_e + P_k$, следовательно, измеряться будет:

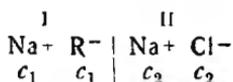
$$P_D = (P_e + P_k) - P_e = P_k.$$

Результаты измерений Дюкло оказались не соответствующими теоретическим. В некоторых случаях P_D не зависело от концентрации коллоида, в других случаях P_D возрастает не пропорционально концентрации коллоида, а быстрее ее. И, наконец, P_D оказалось значительно большим, чем ожидаемая P_k .

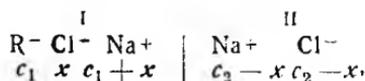
Таким образом, измерение осмотического давления коллоидного раствора по отношению к ультрафильтрату не дает правильных значений P_k .

Причина этого кроется в особом равновесии, изученном Доннаном.

Пусть имеется сосуд, разделенный на две части мембраной, причем на одной стороне имеется раствор, содержащий, например, электролит Na^+ и R^- , катион которого может свободно проходить через мембрану, а анион задерживается. С другой стороны находится электролит NaCl , оба иона которого свободно проходят через мембрану. Пусть начальное состояние системы передано схемой:



По Доннану, часть ионов Na^+ и Cl^- перейдет справа налево через мембрану, причем установится равновесие. Обозначая через x количество перешедших ионов Na^+ и Cl^- , состояние равновесия будет теперь представлено схемой:



где x отнюдь не равняется $\frac{1}{2} c_2$, как это можно было ожидать. Равноделение NaCl между обеими жидкостями отнюдь не будет равномерным. Ионы, свободно диффундирующие через мембрану, должны распределиться так, чтобы общая работа, совершаемая при переносе dn молей иона Na^+ и Cl^- из II отделения в I, равнялась нулю, т. е.

$$dn \cdot RT \ln \frac{[\text{Na}^+]_2}{[\text{Na}^+]_1} + dn \cdot RT \ln \frac{[\text{Cl}^-]_2}{[\text{Cl}^-]_1} = 0,$$

или:

$$\ln \frac{[\text{Na}^+]_2}{[\text{Na}^+]_1} + \ln \frac{[\text{Cl}^-]_2}{[\text{Cl}^-]_1} = 0.$$

Это уравнение перепишем так:

$$[\text{Na}^+]_1 \cdot [\text{Cl}^-]_1 = [\text{Na}^+]_2 \cdot [\text{Cl}^-]_2,$$

т. е. произведение концентраций свободно диффундирующих ионов должно быть одинаковым в обоих растворах, отделенных мембраной. Подставляя в полученное уравнение соответствующие концентрации, получим:

$$x(c_1 + x) = (c_2 - x)^2.$$

Решая это уравнение относительно x , получим:

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2}.$$

Доля электролита NaCl, перешедшего из II отделения в I, равняется:

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2}.$$

Если концентрация электролита велика по сравнению с концентрацией коллоида $c_2 \gg c_1$, то:

$$\frac{x}{c_2} \sim \frac{1}{2},$$

т. е. электролит NaCl распределяется поровну по обе стороны мембраны. Осмотическое давление, измеряемое в этом случае, будет равняться P_k . Таким образом, правильные значения P_k могут получиться при избытке электролита в интермицеллярной жидкости.

В обратном случае, если концентрация электролита мала по сравнению с концентрацией коллоида $c_2 \ll c_1$, то

$$\frac{x}{c_2} \sim 0,$$

т. е. электролит практически не переходит из II отделения в I.

Обозначим через P_k осмотическое давление коллоидного раствора при отсутствии электролита:

$$P_k = 2RTc_1$$

Осмотическое давление, измеряемое при доннановском равновесии, очевидно будет равняться:

$$P = 2RT(c_1 + x) - 2RT(c_2 - x),$$

или:

$$P = 2RT(c_1 - c_2 + 2x).$$

Найдем отношение P к P_k :

$$\frac{P}{P_k} = \frac{c_1 - c_2 + 2x}{c_1}.$$

Подставляя сюда x , получим:

$$\frac{P}{P_k} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2}.$$

Следовательно, если:

$$c_2 \gg c_1, \text{ то } P = \frac{1}{2} P_k$$

$$c_2 \ll c_1, \text{ то } P = P_k.$$

В таблице 108 приведено распределение электролита NaCl при различных соотношениях между концентрациями NaCl и NaR.

Таблица 108

c_1	c_2	$\frac{x}{c_2}$	$\frac{c_2 - x}{x}$
0,01	1,00	0,497	1,01
0,10	1,00	0,476	1,1
1,00	1,00	0,380	2,0
1,00	0,10	0,083	11,0
1,00	0,01	0,010	99,0

Если $\frac{c_2}{c_1} = 100$, то NaCl практически поровну распределяется между обеими жидкостями.

Если $\frac{c_2}{c_1} = \frac{1}{100}$, то 99% NaCl остается в отделении II, и только 1% NaCl переходит к коллоидному раствору.

Доннановское равновесие имеет большое значение для понимания целого ряда явлений: осмотического давления лиофобных и лиофильных коллоидов, явлений набухания, отрицательной адсорбции ионов, физиологических процессов и т. д.

АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЧВАХ

§ 1. Поглощительная способность почв, носителем которой является коллоидная фракция почвы (почвенный поглощающий комплекс по Гедройцу), играет в жизни почвы выдающуюся роль. Взаимодействие между почвой и почвенным раствором, между почвой и растением (через почвенный раствор), воздействие на почву удобрений, растений, воды, химические мелиорации почв в той или иной степени связаны с поглощительной способностью почв. Вследствие этого характер и интенсивность процессов поглощения в почвах служат в настоящее время одними из верных показателей плодородия почв и пригодности их для сельскохозяйственного производства. Классические работы Уэя, Ван-Беммелена, Гиссинка, Гедройца, Вигнера, посвященные изучению поглощительной способности почв, послужили фундаментом для создания Гедройцем учения о поглощительной способности почв и почвенном поглощающем комплексе как носителе этого свойства.

В своем труде «Учение о поглощительной способности почв» Гедройц различает следующие типы поглощительной способности почв: 1) механическую, 2) физическую, 3) физико-химическую, 4) химическую и 5) биологическую.

Каждый вид поглощительной способности почвы связан с определенной специфической особенностью ее. Почва представляет собой пористое тело, пронизанное сложной сетью капиллярных и других ходов. Как всякое пористое тело, почва способна задерживать в порах частицы, взвешенные в просачивающейся воде, если размеры этих частиц больше размеров пор (механическая поглощительная способность). Механически поглощаются преимущественно коллоиды и грубодисперсные частицы.

Вследствие большого раздробления почвенных частиц суммарная поверхность их очень велика, что обуславливает большие значения поверхностной энергии. В силу этого, при соприкосновении почвы с водой, содержащей растворенные вещества, может произойти как поглощение чистой воды (раствор концентрируется), так и целых молекул растворенных веществ (раствор разбавляется). Это накопление молекул растворителя или растворенного вещества у поверхности соприкасающихся фаз носит название адсорбции (физическая поглощительная способность почвы). Если превалирует адсорбция растворителя, то говорят об отрицательной адсорбции электролита.

Поверхность почвенных частиц содержит на внешней обкладке двойного электрического слоя катионы. Эти катионы способны обмениваться на катионы, находящиеся в жидкой фазе, соприкасающейся с твердой фазой почвы (физико-химическая поглотительная способность или обменная поглотительная способность, или, наконец, обменная адсорбция). Обменная адсорбция катионов в количественном и качественном отношении изучена наиболее полно и представляет наибольший интерес для агрономических теорий. Из всех видов адсорбции обменная адсорбция изучена наиболее полно Гедройцем и Вигнером.

При движении растворов через поры почвы может произойти образование труднорастворимых солей, которые будут выпадать в осадок и примешиваться к твердой фазе почвы (химическая поглотительная способность).

Присутствие в почве огромного числа живых организмов (микроорганизмы, растения), в процессе жизнедеятельности поглощающих из почвенного раствора различные вещества, изменяет количественно состав почвы (биологическая поглотительная способность почвы).

Очевидно, что в природных условиях динамика почвенных процессов чрезвычайно сложна и вряд ли может быть уложена в какие-либо схемы или математические формулы, не учитывающие многообразия факторов. Поэтому для познания законов поглотительной способности почв следует явление расчленить и в искусственных условиях изучать каждый вид поглотительной способности в отдельности.

§ 2. Позднейшие исследования ряда ученых приводят к необходимости построить новую классификацию видов поглотительной способности почв. В основу новой классификации должен быть положен тип взаимодействия между почвой и почвенным раствором. В соответствии с этим мы должны различать следующие виды поглотительной способности почв: 1) механическая поглотительная способность почв, 2) биологическая поглотительная способность почв, 3) химическая поглотительная способность почв.

Первый вид поглотительной способности связан с действием почвы, как фильтра, на грубодисперсные частицы, взвешенные в почвенном растворе.

Второй вид поглотительной способности обусловлен действием почвенных микроорганизмов. Так как микроорганизмы уносят из почвы те или иные вещества, то правильнее будет говорить о биологическом поглощении в почвах.

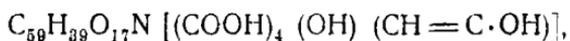
Третий вид поглотительной способности связан с химическим взаимодействием веществ почвы и веществ, растворенных в почвенном растворе. Эти химические процессы сводятся к образованию труднорастворимых осадков, отрицательной адсорбции, обусловленной равновесием Доннана (гл. XX), и к адсорбционным процессам.

Образование труднорастворимых осадков в почвах, например при взаимодействии фосфатов с черноземом или красноземом, не вызывает особых затруднений при изучении ее и интерпретации полученных результатов. То же можно сказать и о доннановском равновесии. Доннановское равновесие обуславливает частично отрицательную адсорбцию почвой растворенных электролитов, например нитратов. Типичные реакции для почв связаны с адсорбционными процессами в почве.

В соответствии с тремя типами адсорбционных процессов, рассмотренными в настоящей главе, мы должны отнести адсорбционные процессы в почвах к следующим трем типам: 1) адсорбция потенциал-определяющих ионов, 2) обменная адсорбция, 3) молекулярная адсорбция.

Случаи адсорбции потенциал-определяющих ионов (например взаимодействие почв с известью) неправильно относились Гедройцем к физическому поглощению. То же следует сказать и о молекулярной адсорбции. Что касается обменной адсорбции, то воззрения Гедройца здесь сохраняют свою силу, за исключением ряда дополнений (обменная адсорбция анионов, понятие емкости поглощения).

Основными потенциал-определяющими ионами для почв являются ионы H^+ и OH^- . Уже давно Вигнер полагал, что ионы OH^- образуют внутреннюю обкладку двойного электрического слоя алюмосиликатов; к этому же заключению пришли Бер и Тенделоо при изучении адсорбционных свойств глин. Далее можно считать, что анионы $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)_6^{3-}$, $HSiO_3^-$, SiO_3^{2-} , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} также могут играть роль потенциал-определяющих ионов почвенных коллоидов. Большинство почвенных коллоидов в естественном состоянии заряжены отрицательно, это указывает на то, что перечисленные выше анионы образуют внутреннюю обкладку двойного электрического слоя частиц почвенных коллоидов, либо входят в состав кристаллической решетки соединений, входящих в состав почвенных коллоидов. Наиболее важными компонентами почвенных коллоидов являются: гуминовые кислоты и алюмосиликаты — бентонит и каблинит. До настоящего времени еще нельзя считать установленной природу гуминовых кислот почв; во всяком случае на различных типах почв состав и свойства гуминовых кислот будут различными. Так, например, Фукс придает гуминовой кислоте формулу:



рассматривая ее как четырехосновную. Водородные ионы карбоксильных групп могут быть замещены катионами и при нейтральной реакции. Водородные ионы гидроксильных групп могут быть замещены катионами лишь при щелочной реакции. Таким образом, количество катионов, адсорбированных гуминовой кислотой, будет зависеть от pH раствора и от концентрации катионов.

Из алюмосиликатов в состав почвенных коллоидов входят преимущественно каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ и бентонит, или монтмориллонит $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$. На рисунке 158 дано схематическое изображение кристаллической структуры бентонита и каолинита. Структура бентонита характеризуется следующими особенностями: каждая слоистая плоскость, содержащая ионы алюминия и гидроксиды, тесно соединена сверху и снизу кислородными атомами со слоистой плоскостью, содержащей ионы кремния и кислорода. Параллельно первому пакету располагается на расстоянии 15,2 Å второй пакет и т. д. Поэтому в бентоните расстояние между отдельными ближайшими атомами кислорода из двух различных пакетов очень велико и равняется 8,6 Å. Необычайная величина расстояния между пакетами приводит к тому, что бентонит

способен набухать в воде при сильном увеличении объема, причем расстояние между слоистыми плоскостями непостоянно, а зависит от содержания воды (интрамицеллярное набухание). Отмеченная особенность в структуре бентонита приводит к тому, что все катионы бентонита являются обменными; обмен ионов происходит во всем объеме бентонита. Этот тип обмена Вигнер назвал интрамицеллярным. Правильнее было бы назвать этот тип обмена интракристаллическим. Как было показано Ванселоу, обмен катионов между бентонитом и раствором должен подчиняться закону действующих масс для гомогенных систем:

$$\frac{a_1}{a_2} = K_{12} \frac{C_1}{C_2}, \quad (1)$$

где a_1 , a_2 — адсорбированные количества, C_1 , C_2 — равновесные концентрации. Это уравнение идентично с уравнением изотермы обменной адсорбции, выведенным выше для обмена ионов на поверхностях.

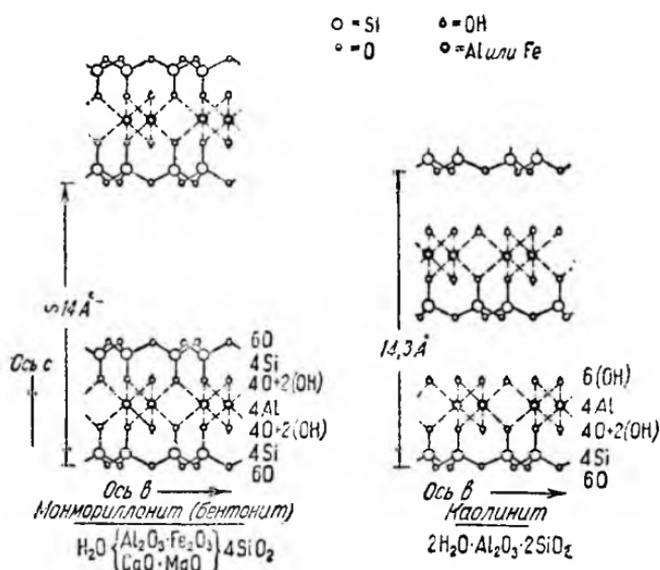


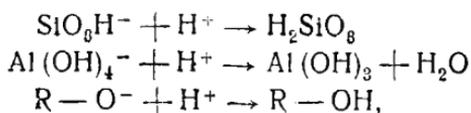
Рис. 158. Кристаллическая структура бентонита и каолинита.

У каолинита структура характеризуется тем, что к слою ионов алюминия и гидроксила тесно соприкасаются снизу слой ионов кремния и кислорода, а сверху — слой ионов гидроксила.

Второй пакет находится уже на расстоянии 7,15 Å, что обуславливает плотную структуру этого алюмосиликата. В соответствии с этим каолинит не способен к интрамицеллярному набуханию. Обмен катионов между каолинитом и раствором происходит на поверхности (экстрамицеллярный обмен по Вигнеру, или экстракристаллический).

В состав каолинита и бентонита входят ионы гидроксила. Поэтому ионы OH^- являются потенциал-определяющими ионами этих алюмосиликатов. Адсорбированное количество катионов должно зависеть от pH раствора и от концентрации катионов в растворе. Адсорбция иона H^+ также может

привести к изменению числа зарядов у почвенных частиц, например, при реакциях:



где R — остаток гуминовой кислоты. Поэтому и H^+ -ион является потенциал-определяющим ионом для почв. Вот почему основными потенциал-определяющими ионами почвенных коллоидов являются ионы H^+ и OH^- .

Ламбин, Никольский, Бер и Тенделоо и др. показали, что в зависимости от pH адсорбция катионов возрастает по закону:

$$a = \alpha + \beta \cdot \text{pH}. \quad (\text{II})$$

Однако при этом не было учтено влияние концентрации катиона. Гортиков показал, что зависимость количества адсорбированных катионов определяется уравнением:

$$a = \alpha + \beta \text{pH} - \gamma \text{pM}, \quad (\text{III})$$

где $\text{pM} = -\lg C_M$ — есть отрицательный логарифм концентрации катионов.

В следующих таблицах приведены данные С. Иванова по адсорбции катионов K^+ (табл. 109) и Mg^{++} (табл. 110).

Таблица 109

рК	pH	a	a выч.
— 0,012	5,73	33,09	33,15
— 0,010	7,99	47,02	48,03
0,281	5,81	31,81	31,91
0,284	7,09	40,71	40,34
0, 08	5,85	30,10	30,21
0,956	5,89	28,29	28,38
1,187	5,92	27,53	27,18
1,374	5,96	26,25	26,33
1,700	6,16	24,78	25,68

Таблица 110

рMg	pH	a	a выч.
— 0,686	6,19	46,67	43,30
— 0,433	5,23	37,39	35,28
— 0,012	5,50	35,66	35,57
— 0,910	7,48	50,51	50,18
0,282	5,70	35,67	35,39
0,286	7,77	51,69	51,94
0,614	6,68	41,58	41,94
1,414	6,90	40,71	40,44
1,372	8,25	47,85	48,74

Вычисление значений α производилось по формуле (III) со следующими численными значениями коэффициентов α , β и γ : для адсорбции K^+ -иона:

$$\alpha = -4,68, \quad \beta = 6,589, \quad \gamma = 6,02;$$

для адсорбции Mg^{++} -иона:

$$\alpha = -5,65, \quad \beta = 7,480, \quad \gamma = 3,94.$$

Как было указано выше, Е. Н. Гапон теоретически вывел уравнение (III) в виде:

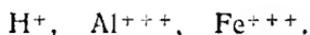
$$\alpha = \alpha + \beta \left(pH - \frac{1}{n} pM \right), \quad (IV)$$

т. е. $\gamma = \frac{\beta}{n}$. Из приведенных выше данных видно, что в случае адсорбции иона K^+ $\beta \cong \gamma$, а в случае адсорбции иона Mg^{++} , $\frac{\beta}{2} \cong \gamma$.

Уравнение (IV) подтверждено работами А. Иванова, Черниковой и др.

Уравнение (IV) дает, собственно говоря, зависимость емкости поглощения от pH раствора и концентрации катионов в буферном растворе. Никольский впервые установил, что емкость поглощения почв, определяемая с помощью буферных растворов, зависит от природы катиона и от pH раствора, не дав, правда, количественного вида этой зависимости. Так как емкость поглощения есть величина переменная, если оперировать с буферными растворами, то определение емкости поглощения почв, данное Гедройцем, сохраняет свое значение только для систем небуферных. Как известно, определение емкости поглощения, данное Гедройцем, гласит: «сумма всех поглощенных или обменных катионов, могущих быть вытесненными из данной почвы, есть величина для этой почвы постоянная; она может изменяться лишь с изменением природы самой почвы; эта сумма называется емкостью поглощения».

Так как адсорбированное количество уменьшается с уменьшением pH, то при некотором значении pH почвенные коллоиды не будут заряжены (изоэлектрическое состояние). Ниже pH изоэлектрического состояния почвенные коллоиды уже будут заряжены положительно. Для положительно заряженных почвенных коллоидов потенциал-определяющими ионами будут ионы:



Если почвенные коллоиды заряжены положительно, то для них уже характерен обмен катионов.

Адсорбция анионов будет тем больше, чем ниже pH раствора, что экспериментально подтверждено Маттсоном, Антиповым-Каратаевым, Алешиним, Рыдким, и др.

Количественной зависимостью для обмена двух равновалентных катионов является уравнение (I).

В таблице III приведены данные Ванселлоу по обмену ионов Ba^{++} и Cd^{++} на беллтоните.

Таблица 111

№	[Cd ⁺⁺]	[Ba ⁺⁺]	$\alpha_{Cd^{++}}$	$\alpha_{Ba^{++}}$	K
1	89,0	12,4	11,0	7,6	0,202*
2	81,7	19,3	18,3	20,7	0,209
3	76,8	24,4	23,2	35,6	0,207
4	72,6	28,4	27,4	51,6	0,208
5	68,7	31,7	31,3	68,3	0,211
6	59,7	39,7	20,3	60,3	0,234
7	49,6	50,9	10,4	49,1	0,217
8	35,2	64,5	4,8	35,5	0,248

Концентрации Cd⁺⁺ и Ba⁺⁺ выражены в мг-экв. на литр раствора. В таблице 112 приведены данные Меллера по обмену ионов K⁺ и NH₄⁺ на натролите.

Таблица 112

№	[NH ₄ ⁺]	[K ⁺]	$\alpha_{NH_4^+}$	α_{K^+}	K
157	0,764	4,326	0,128	0,764	1,08
158	1,188	3,812	0,204	0,688	1,05
173	1,612	3,338	0,280	0,612	1,04
159	2,050	2,950	0,342	0,550	1,12
174	2,276	2,524	0,416	0,476	1,13
160	2,876	2,124	0,516	0,376	0,99
175	3,308	1,692	0,534	0,308	1,03
161	3,737	1,263	0,655	0,237	0,94
176	4,152	0,843	0,740	0,152	1,01
162	4,577	0,423	0,815	0,077	1,02

Концентрации NH₄⁺ и K⁺ выражены в мг-экв. на 100 см³ раствора. В таблице 113 приведены данные Демченко по обмену ионов Ba⁺⁺ и Ca⁺⁺ на черноземе Каменной степи.

Таблица 113

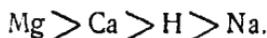
№	[Ba ⁺⁺]	[Ca ⁺⁺]	$\alpha_{Ba^{++}}$	$\alpha_{Ca^{++}}$	K
1	0, 830	8,9357	0,0768	0,4150	0,502
2	1, 476	8,2897	0,1228	0,3690	0,535
3	2, 448	7,3177	0,1858	0,3060	0,551
4	3, 733	6,0273	0,2519	0,2399	0,591
5	1, 214	3,6639	0,1873	0,3045	0,538
6	1, 664	17,8670	0,0758	0,4160	0,511
7	1, 784	37, 278	0,0453	0,4460	0,466

Концентрации Ba⁺⁺ и Ca⁺⁺ выражены в мг-экв. на 100 см³ раствора. Экспериментальная схема приведенных трех опытов дана с учетом требований современной теории сильных электролитов.

Как видно из приведенных данных, уравнение изотермы обменной адсорбции подтверждено экспериментально. Однако в ряде случаев имеются отклонения от простой схемы обмена. За недостатком места мы не можем вдаваться в подробности.

Обмен ионов разной валентности был рассмотрен Керром, Никольским, Е. Н. Гапоном и др. Исходя из теоретических положений, Е. Н. Гапон вывел зависимость обмена ионов от разбавления, имеющую большое практическое значение. Выведенное им правило может быть формулировано так: обмен равновалентных ионов не зависит от разбавления; обмен разновалентных ионов зависит от разбавления, причем с увеличением разбавления адсорбция более валентного иона возрастает. Теория была подтверждена в работах А. Иванова, Прянишниковой, Горбунова, Гунара, Курчатова и Козлихина. Уравнение изотермы обмена нашло себе применение в работах Баркан, посвященных изучению почвенной кислотности.

Молекулярная адсорбция электролитов на почвах изучена слабо, и мы не имеем вполне достоверных данных по этому вопросу. Наибольшее значение имеет молекулярная адсорбция жидкой и парообразной воды. Алешин установил несколько интересных зависимостей между гигроскопичностью, емкостью поглощения и составом обменных катионов. Работой Зуева, посвященной адсорбции паров воды почвами, бентонитом, каолинитом и гуминовой кислотой, было установлено, что при низких давлениях водяного пара почвы, насыщенные разными катионами, располагаются в следующий ряд:



Кривые адсорбции имеют S-образную форму, указывающую на то, что адсорбция паров воды складывается из мономолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации. При высоких давлениях пара, близких к насыщению, адсорбция определяется структурой адсорбента и слабо зависит от рода поглощенных катионов. Область начала капиллярной конденсации лежит при давлении, равном 30—50% от давления насыщенного пара, и зависит от типа почвы.

В этом кратком разделе мы не можем рассмотреть результаты исследований свойств и состава почвенных коллоидов, их электрохимических свойств, способов выделения и т. д. Большие заслуги в разработке этих вопросов принадлежат Тюлину и Рабинерсону.

Таков очень краткий, далеко не полный, обзор адсорбционных процессов в почвах. В деле изучения адсорбционных процессов в почвах мы далеко продвинулись вперед, и очередной задачей должно быть применение полученных теоретических результатов к решению конкретных задач, выдвигаемых социалистическим сельскохозяйственным производством.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Элементы учения о строении материи	
§ 1. Строение атомов. § 2. Электрон. § 3. Протон. § 4. Позитрон. § 5. Нейтрон. § 6. Другие элементарные частицы. § 7. Атомные ядра. § 8. Положительно заряженные ионы. § 9. Нейтральные атомы. § 10. Отрицательно заряженные атомы. § 11. Группы электронов в атомах. § 12. Электронная теория валентности	4—18
Глава II. Учение об агрегатных состояниях	
A. Учение о газообразном состоянии. § 1. Идеальные газы. § 2. Состояние идеального газа. § 3. Закон Бойля. § 4. Закон Гей-Люссака. § 5. Уравнение состояния идеального газа, или уравнение Клапейрона. § 6. Концентрация газа. § 7. Закон Дальтона. § 8. Молекулярно-кинетическая теория. § 9. Реальные газы. § 10. Критические явления. Б. Учение о жидком состоянии. § 1. Основная характеристика жидкого состояния. § 2. Объемные соотношения жидкостей. § 3. Поверхностное натяжение жидкостей. § 4. Правило Этвеша — Рамзая. § 5. Правило Кистяковского. § 6. Парафор. § 7. Внутреннее трение жидкостей. § 8. Термические свойства жидкостей. § 9. Кинетическая теория жидкостей. В. Твердое агрегатное состояние. § 1. Определение твердого тела. § 2. Структура кристаллов	19—56
Глава III. Основные законы термодинамики	
§ 1—4. Энергия. Энергия кинетическая и потенциальная. § 5, 6. Закон сохранения энергии. § 7. Полная энергия системы. § 8—10. Первый закон термодинамики. § 11—13. Расширение газа без совершения внешней работы. § 14—16. Расширение газа при постоянном давлении. § 17. Изотермическое расширение газа. § 18. Адиабатное расширение газа. § 19—21. Химическая энергия. Первый закон термодинамики. § 22. Второй закон термодинамики. § 23—26. Круговой процесс Карно. Первая операция. Вторая операция. Третья операция. Четвертая операция. § 27—29. Приложение второго закона термодинамики к явлениям испарения и плавления тел	57—82
Глава IV. Термохимия	
§ 1, 2. Начало термохимических исследований. § 3—5. Термохимические обозначения Ю. Томсена. § 6. Термохимические обозначения. § 7, 8. Уравнение Кирхгоффа. § 9. Теплота реакций при постоянном давлении и постоянном объеме. § 10—13. Теплота растворения. § 14—15. Принцип Ле-Шателье-Вант-Гоффа. § 16. Теплота гидратации. § 17, 18. Теплота нейтрализации. § 19—29. Теплота образования. § 30—39. Теплота горения. Значение второго закона термодинамики для термохимии. § 40—43. Принцип наибольшей работы. § 44—43. Энтропия. § 49—51. Изменение энтропии при испарении. § 52, 53. Изменение энтропии при химических реакциях. § 54. Применение Горстманом принципа увеличения энтропии в термохимии. § 55—59. Принцип уменьшения свободной энергии. § 60—67. Тепловая теорема В. Нернста.	83—122
Глава V. Разбавленные растворы	
§ 1—13. Растворы. § 14—18. Упругость пара растворов. § 19—31. Температура кипения и замерзания растворов. § 32—35. Теория Аррениуса	123—147
Глава VI. Скорость химических реакций	
§ 1. Что такое скорость химических реакций. § 2. Константа скорости. § 3. Мономолекулярные реакции. § 4. Превращение радиоактивных тел. § 5. Бимолекулярные реакции. § 6. Реакция между эквивалентными количествами веществ. § 7. Реакция между неэквивалентными количествами веществ. § 8. Бимолекулярные реакции, рассматриваемые как мономолекулярные. § 9. Скорость инверсии сахара. § 10. Влияние температуры на скорость реакции. § 11—16. Катализ.	

Теория активации. § 17. Эффективность столкновений молекул. § 18. Средство и константа скорости реакции. § 19. Теплота активации. § 20. Энергия активации. § 21. Влияние температуры на число активных молекул. Мономолекулярные реакции. § 22, 23. Активизация излучением и ударом. § 24. Цепные реакции. § 25. Влияние катализаторов на теплоту активации. 148—171

Глава VII. Учение о химическом равновесии

§ 1. Понятие о химическом равновесии. § 2. Закон действия масс. § 3. Кинетический вывод закона действия масс. § 4. Открытие явлений диссоциации. § 5, 6. Диссоциация газообразных тел. § 7. Зависимость степени диссоциации от концентрации газов. § 8. Почему диссоциация не наступает сразу при определенной температуре. § 9. О плотности пара, серы и галоидов. § 10. Исследование Лангмюра. Подвижное равновесие в однородной жидкой среде. § 11. Этерификация. § 12. Исследования над реакцией образования сложных эфиров. § 13, 14. Термодинамический вывод закона действия масс для равновесия газообразной однородной системы. § 15. Способ непрямого определения теплоты реакции. 172—193

Глава VIII. Равновесие в неоднородной среде

§ 1. Правило фаз. § 2. Выбор компонентов. § 3. Число степеней свободы. § 4. Инвариантная и моновариантная системы. § 5. Дивариантная и тривариантная системы. Диссоциация твердых тел. § 6. Диссоциация углекислого кальция. § 7. Диссоциация кристаллогидратов. § 8. Внезапные изменения (скачки) упругости диссоциации. § 9. Диссоциация аммиаков 194—203

Глава IX. Движение ионов в электрическом поле

A. Электролиз. § 1, 2. Открытие Гальвани. § 3. Законы электролиза Фарадея. § 4. Электрохимические эквиваленты. § 5. Заряд одного грамм-эквивалента. § 6. Первичные и вторичные процессы при электролизе. § 7. Техническое применение электролиза. § 8. Гальванопластика и гальваностегия. § 9. Рафинирование металлов. Б. Перенос ионов. § 1. Движение ионов. § 2. Число переноса. § 3, 4. опыты Гитторфа. § 5. Состояние вещества в растворе. § 6. Взаимодействие растворенного вещества и растворителя. В. Электропроводность. § 1. Сопrotивление электрическому току. § 2. Электропроводность растворов. § 3. Измерение электропроводности. § 4. Удельная электропроводность растворов. § 5. Эквивалентная электропроводность растворов. § 6. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении. § 7. Формула Аррениуса для электропроводности растворов электролитов. § 8. Закон Кольрауша. § 9. Подвижность ионов. § 10. Абсолютная скорость ионов. § 11—12. Непосредственное измерение скорости ионов. § 13. Зависимость электропроводности от вязкости. § 14. Формула Аррениуса для определения степени диссоциации методом электропроводности. § 15. Вычисление i по данным электропроводности. Поведение электролитов в неводных растворах. § 16—17. Работы Каблукова, Вальдена и др. § 18. Определение электропроводности. § 19. Электропроводность воды. § 20. Применение методов электропроводности в лабораторной и заводской практике 204—238

Глава X. Химическое равновесие в растворах электролитов

Закон разведения Оствальда. § 1, 2. Зависимость степени диссоциации от разведения. § 3. Применение закона разбавления Оствальда. § 4. Гидролиз солей. § 5. Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты. § 6. Гидролиз солей сильных оснований и слабых кислот. § 7. Гидролиз солей слабых оснований и кислот. § 8. Зависимость константы гидролиза от силы кислот и оснований. § 9. Степень гидролиза. § 10. Влияние сильных электролитов с общим ионом на степень диссоциации слабых кислот и оснований. § 11. Амфотерные электролиты. § 12. Произведение растворимости 239—253

Глава XI. Электродвижущие силы

- § 1, 2. Получение электрической энергии. § 3. Определение электродвижущих сил методом Поггендорфа. § 4. Место возникновения электродвижущих сил. § 5. Упругость растворения. § 6. Осмотическая теория гальванического элемента. § 7. Основная формула теории Нерста. § 8. Концентрационные цепи. § 9. Цепь из газовых электродов. § 10. Концентрационные цепи из электролитов с различными C_1 и C_2 . § 11. Диффузионный потенциал. § 12. Применение концентрационных цепей. § 13. Определение концентраций ионов по э. д. с. цепи. § 14. Определение растворимости труднорастворимых веществ методом измерения э. д. с. § 15. Определение константы диссоциации воды. § 16. Водородное число $S_n +$ и водородный показатель pH. Измерение электродных потенциалов. § 17, 18. Определение электродных потенциалов. § 19. Водородный электрод сравнения. § 20. Каломельный электрод сравнения. § 21. Определение величины потенциала между металлом и раствором его соли. § 22. Вычисление э. д. с. гальванических цепей. § 23. Э. д. с. цепей и максимальная работа химического процесса. Окислительные цепи. § 24. Окислительно-восстановительные цепи. § 25. Окислительно-восстановительные потенциалы. § 26, 27. Хингидронный электрод. § 28. Электроды второго рода. § 29. Определение концентрации иона хлора. § 30. Способы составления цепей из отдельных электродов. Полуэлемент Оствальда. § 31. Капиллярный электрометр Оствальда. Потенциометрическое титрование. § 32. Основание метода потенциометрического титрования. § 33. Потенциометрическое титрование кислот и щелочей. Значение pH и методы его измерения. § 34. Роль ионов в биологических процессах. Значение pH в земледелии, технике и медицине. § 35. Упрощение техники определения и усовершенствование сосудов для электрических измерений. § 36. Цепи для определения pH. § 37. Стекланный электрод. § 38, 39. Буферные смеси. § 40. Колориметрический метод определения pH при помощи индикаторов. § 41, 42. Метод Михаэлиса. § 43. Источники ошибок колориметрического метода. § 44. Основы теории сильных электролитов. § 45. Сравнение степени диссоциации сильных электролитов, определенной различными методами. § 46. Влияние электролитов на растворимость труднорастворимых солей. § 47. Отступление от закона разведения Оствальда. § 48. Причины неприменимости закона разведения. § 49. Активность сильных электролитов 254—313

Глава XII. Адсорбция

- § 1. Характеристика явления адсорбции. § 2, 3. Адсорбция на границе раздела твердое — газ. Теория Лангмюра. § 4. Адсорбция на поверхности раздела жидкость — газ. Уравнение Гиббса. § 5. Образование мономолекулярного слоя при адсорбции на поверхности раздела жидкость — газ. § 6. Адсорбция на поверхности раздела жидкость — твердое. § 7. Адсорбция электролитов твердой фазой (полярная или ионная адсорбция). § 8—10. Специфическая адсорбция, или адсорбция потенциал-определяющих ионов. § 11. Обменная адсорбция. § 12. Молекулярная адсорбция. 314—344

Глава XIII. Коллоидно-дисперсные системы и их получение

- § 1 2. Виды дисперсных систем. § 3—5. Кристаллоидное и коллоидное состояние веществ. § 6, 7. Полидисперсность и ее обнаружение. § 8. Классификация коллоидно-дисперсных систем. Получение коллоидных растворов. § 9. Основное деление методов получения коллоидных растворов. А. Дисперсионный метод. § 10, 11. Механическое диспергирование. § 12. Химическое диспергирование. § 13. Пептизация. Б. Конденсационный метод. § 14. Электрический метод Брэдига. § 15. Конденсация молекулярно-раздробленных веществ. § 16. Метод создания пересыщения. § 17. Ме-

год окисления — восстановления. § 18. Метод разложения. § 19—22. Метод реакции двойного обмена. § 23, 24. Диализ и электродиализ. § 25. Ультрафильтрация 345—360

Глава XIV. Кинетические свойства дисперсных систем

§ 1. Осмотическое давление в дисперсных системах. § 2. Применение гипсометрической формулы Лапласа к взвешенным частицам. § 3. Броуновское движение. § 4. Флуктуации. § 5. Броуновское движение и второе начало термодинамики 361—363

Глава XV. Оптические свойства коллоидных систем

§ 1. Светорассеяние в дисперсных системах. § 2. Эффект Фарадея—Тиндала. § 3, 4. Колориметрия и нефелометрия. § 5, 6. Ультрамикроскопия. § 7. Определение размеров коллоидных частиц. § 8. Классификация. § 9. Определение формы коллоидных частиц. § 10. Электроопный сверхмикроскоп. 369—379

Глава XVI. Электрические свойства коллоидных систем

§ 1. Электрический заряд коллоидных частиц. § 2—4. Определение знака заряда коллоидов. § 5. Скорость электрофореза. § 6. Величина заряда коллоидных частиц. § 7. Электроосмос. § 8. Потенциал протекания и потенциал оседания. § 9. Электрокинетический потенциал. § 10. Измерение электрокинетического потенциала. § 11. Практические приложения явлений электроосмоса и электрофореза. 380—390

Глава XVII. Теория коллоидных растворов

§ 1. Строение частиц коллоидных растворов. § 2—5. Представление Дюкло и Паули. § 6. Золь кремниевой кислоты. § 7. Золь окиси алюминия. § 8. Общие соображения о строении золь лиофобных коллоидов. § 9. Лиофильные коллоиды. § 10. Строение мицеллы белковых веществ. § 11. Вязкость лиофобных и лиофильных золь. § 12. Лиофобные и лиофильные коллоиды. 391—420

Глава XVIII. Изменения состояния коллоидных систем

§ 1. Понятие агрегативной неустойчивости. § 2. Изозлектрическое состояние. § 3. Критический потенциал. § 4, 5. Правило Шульце—Гарди. § 6. Перезарядка. Неправильные ряды. § 7. Коагуляция смесью электролитов. Антагонизм ионов. § 8. Антагонизм ионов при физиологических процессах. § 9. Сенсбилизация. § 10. Явление «защиты». § 11. Коагуляция коллоидов коллоидами. § 12. Привыкание. § 13. Скорость коагуляции. § 14. Теория коагуляции Смолюховского. § 15. Медленная коагуляция. § 16. Другие методы коагулирования. § 17. Механическая коагуляция. Коагуляция обратимых коллоидов. § 18. Заряд обратимых коллоидов. § 19. Коагулят обратимых коллоидов. § 20. Коагуляция золь обратимых коллоидов. Пептизация. § 21. Состояние пептизируемого тела. § 22. Пептизаторы. § 23. Виды пептизации. § 24. Влияние количества твердой фазы на результат пептизации. § 25. Применение пептизации 421—451

Глава XIX. Гели, или студни

§ 1. Классификация студней. Желатинирование. § 2. Влияние концентрации, температуры, времени. § 3. Влияние электролитов на застудневание. Набухание. § 4. Зависимость степени набухания от компонентов. § 5. Методы измерения набухания. § 6. Давление набухания. § 7. Влияние электролита на набухание. § 8. Значение набухания в физиологических и технических процессах. § 9. Структура гелей. § 10. Тиксотропия. § 11. Синерезис, или отмокание. § 12. Гистерезис. § 13. Адсорбция в гелях. § 14. Диффузия и реакции в гелях. Аэрозоли. § 15. Сходство с гидрозолями. § 16. Различие между гидро- и аэрозолями. 452—464

Глава XX. Осмотическое давление коллоидных растворов

Равновесие Доннана 465

Глава XXI. Адсорбционные процессы в почвах 469