**Химические системы**

**Газовые химические системы.**

Газовая химическая система – это система, характеризующаяся отсутствием собственного объема и собственной формы. Для изучения газовых систем используется модель идеального газа. Идеальный газ – это газ в котором молекулы вещества приняты за материальные точки, размеры которых несоизмеримо малы по сравнению с расстоянием между ними. Средняя кинетическая энергия молекул газа вполне достаточно велика, чтобы совершить работу по преодолению сил молекулярного притяжения.

Характерными свойствами любого газа являются стремление занять возможно больший объем и сильная зависимость объема от давления и температуры. Все же, несмотря на эту зависимость, при работе с газами измерение количества газа, сравнение количеств разных газов гораздо удобнее вести, измеряя их объемы, чем, определяя массы взвешиванием.

Опытным путем было установлено, что объем любого газа зависит от трех параметров: температуры Т, давления Р и числа молекул N. Бы­ли найдены законы, описывающие зависимость объема от каждого из трех параметров при постоянстве двух других.

1. Закон Бойля - Мариотта: при постоянной температуре объ­ем данной массы газа обратно пропорционален давлению

V = const/P или PV = const (Т; N = соnst).

2. Закон Гей-Люссака - Шарля: при постоянном давлении объ­ем данной массы газа прямо пропорционален абсолютной темпера­туре

V = const⋅Т или V/Т = const (Р; N = соnst).

3. Закон Авогадро: при постоянных температуре и давлении в равных объемах газов содержится одинаковое число молекул (или объем газа прямо пропорционален числу молекул)

V = const⋅ N (P, Т = const).

Все три закона можно объединить в один и получить, что отношение PV/Т для одного моля любого газа есть величина постоянная.

PV/Т = const

Данное уравнение носит название уравнение Клайперона. Наиболее общая формула уравнения идеального газа имеет вид:

PV = mRT/M

В такой форме уравнение состояния идеального газа впервые было записано великим русским ученым Д.И. Менделеевым. Поэтому данное уравнение называют *уравнением Менделеева-Клайперона*. В этом уравнении R – универсальная постоянная газовая, равная 8,314 Дж/моль⋅К.

По мере того как возрастала точность измерений и расширялся диа­пазон изменяемых параметров - температуры и особенно давления, ста­новилось все более ясно, что газовые законы носят приближенный харак­тер и соблюдаются тем лучше, чем выше температура и ниже давление. Вещества, находящиеся на 100-200 градусов выше своей температуры кипения и при давлении ниже атмосферного, почти точно подчиняются газовым законам. Почти, но не совсем точно. Во время столкновения молекул они некоторое время находятся в силовом поле друг друга, т. е. возникает некоторое дополнительное взаимодействие, которое, строго говоря, никогда не равно нулю и зависит от природы газа.

В процессе разработки молекулярно-кинетической теории газов для понимания общих законов ученые и придумали гипотетический газ, кото­рый строго подчиняется газовым законам при любых температурах и давлениях. - идеальный газ: для 1 моль идеального газа PV/T=const=R при условиях: Т=00С = 273 К и Р= 101 кПа = 1,01⋅ 105 Па. В этих условияхVo = 22,4л.

***Идеальная смесь газов.*** В идеальном газе считается, что столкновения молекул идеально упруги, т. е. кроме передачи кинетической энергии никаких других взаи­модействий между молекулами идеального газа не существует. Поэтому смешение двух разных идеальных газов, находящихся при одинаковых условиях (Р и Т) , не приводит к изменению общего объема.

Отсюда возникает два следствия:

1. Смесь идеальных газов ведет себя как идеальный газ.

2. В смеси идеальных газов каждый газ имеет такое давление, какое он имел бы, если бы один занимал весь объем.

Второе следствие известно как закон Дальтона, который предложил называть собственное давление газа в смеси парциальным давлением. Парциальное давление данного газа пропорционально доле его моле­кул в общем числе молекул смеси, или его молярной доле. Молярная доля есть отношение числа молей данного вещества (или определенного вида частиц) к общему числу молей веществ (или частиц), находящихся в системе. Молярную долю можно относить либо ко всей системе, либо к ка­кой-то фазе. В этом случае берется отношение числа молей данного вещества в этой фазе к общему числу молей веществ, образующих данную фа­зу. Сумма молярных долей всех веществ, образующих систему (или фа­зу), равна единице.

***Реальные газы.*** В отличие от бесконечно малых молекул идеального газа, молеку­лы реальных газов имеют вполне определенные размеры. Очевидно, что свойства реального газа будут приближаться к свойствам идеального, если расстояния между молекулами существенно больше, чем размеры молекул.

При обычных условиях расстояния между молекулами газа примерно в 10 раз больше диаметра молекул, поэтому собственный объ­ем молекул составляет  10-3 от общего объема газа. При таких рас­стояниях свойства реального газа близки к свойствам идеального газа.

По мере увеличения давления расстояния между молекулами уменьшаются, и общий объем газа приближается к собственному объему молекул. В этих услови­ях межмолекулярное взаимодействие становится заметным, и пренебречь им уже нельзя. Существуют многочисленные уравнения, описывающие поведение реальных га­зов при высоких давлениях. Одним из первых и наиболее употребительных являет­ся уравнение Ван-дер-Ваалъса: (P+a/V2) (V - b) = nRТ.

Поправка a/V2 учитывает межмолекулярное взаимодействие - если бы этого взаимодействия не было, то идеальное давление было бы больше, чем измеренное, на величину поправки. Поправка b учитывает собственный объем молекул в общем объеме газа. Так как объем молекул идеального газа равен нулю, то измеренный объем реального газа оказывается несколько больше. Постоянные а и b зависят от природы газа и меняются в довольно широких пределах.

Расчет показывает, что при давлениях, близких к атмосферному, от­клонение в поведении реального газа от поведения идеального не превышает 1 %. Для более легких двухатомных газов это отклонение будет мень­ше, для многоатомных несколько больше, но в большинстве практических расчетов при давлении 101 кПа и ниже газы можно считать идеальными.

***Определение молекулярных масс газов***. На основании закона Авогадро появилась возможность определения истинных (а не предполагаемых) молярных масс тех веществ, которые могут быть переведены в газообразное состояние. Поскольку молярные массы численно равны относительным молекулярным массам, то обычно говорят, что таким путем определяются молекулярные массы веществ. В основе метода лежит определение массы и объема некоторого ко­личества газа.

Дальше возможны три пути.

1. Сравнение масс равных объемов двух газов при одинаковых усло­виях. Этот путь удобен в том случае, когда экспериментатор имеет сосуд, точно откалиброванный по объему. Его заполняют известным газом, на­пример водородом, и взвешивают, а затем заполняют неизвестным га­зом Х и вновь взвешивают. Если давление и температура в обоих случаях одинаковы, то по закону Авогадро число молекул обоих газов в данном объеме одинаково. Следовательно, измеренные массы газов (в г) отно­сятся так же, как молекулярные или молярные массы (в г/моль):

mх/mН2=МХ/МН2 = Мх/2,02.

Отношение масс равных объемов двух газов называют плотностью данного газа по второму и обозначают D.

2. Сравнение измеренного объема, приведенного к нормальным ус­овиям (V0), с молярным объемом газа 22,4 л. Так как масса газа определена:

mх/V0=МХ/22,4, то МХ = 22,4⋅ mх/V0

З. Непосредственное вычисление МХ из данных опыта, в котором оп­ределяются масса, объем, температура и давление неизвестного газа. Из уравнения:

МХ = RTmх/РV

На этом пути можно провести измерения при нескольких значениях дав­ления и экстраполировать результат на Р = 0, т. е. на состояние идеально­го газа.

**Жидкие химические системы.**

**Жидкие химические системы –** это системы, характеризующиеся отсутствием собственной формы при наличием собственного объема. В жидком состоянии расстояние между частицами меньше, чем в газах, поэтому между ними возникают Ван-дер-ваальсовые взаимодействия. Эти взаимодействия удерживают молекулы около друг друга и приводят к некоторому упорядочению или объединению частиц. Степень упорядоченности повышается с увеличением полярности молекул, так как при этом растут Ван-дер-ваальсовые силы. У жидкостей с водородными связями между молекулами проявляются аномальные свойства.

Непрерывное хаотическое движение частиц в жидкости получило название броуновского движения. Вследствие непрерывного движения отдельные молекулы, обладающие высокой энергией, могут вырываться из жидкости и переходить в газообразное состояние. Этот процесс называется испарением. Склонность жидкости к испарению называется летучестью. Чем меньше силы Ван-дер-ваальсового взаимодействия, тем выше летучесть жидкости. Вследствие испарения растет парциальное давление пара данной жидкости в газовой фазе над жидкостью, что провоцирует протекание обратного процесса – захвата молекул газа жидкостью – конденсация. При некотором парциальном давлении скорости испарения и конденсации становятся равными. Такое давление называется давлением насыщенного пара. Давление насыщенного пара растет с увеличением абсолютной температуры по экспоненциальному закону.

**Свойства жидкостей.** Жидкости обладают **текучестью**. Сопротивление жидкости текучести получило название **вязкости**. Вязкость растет с увеличением энергии взаимодействия частиц и зависит от структуры молекул. С увеличением температуры вязкость уменьшается. Силы межмолекулярного взаимодействия молекул, находящихся на поверхности, не уравновешены, так как со стороны газа отсутствуют молекулы данной жидкости. Поэтому результирующая сила направлена в глубь. Под действием этой силы жидкость стремится к сокращению поверхности, свернуться в сферу. Для образования новой поверхности требуется дополнительная энергия, которая получила название **поверхностного натяжения σ,** она выражается в Дж/м2. Поверхностное натяжение возрастает с увеличением сил межмолекулярного взаимодействия и уменьшается с увеличением температуры.

**Диффузия**. При соприкосновении двух и более различных веществ в месте контакта начинается процесс проникновения одного вещества в другое. Взаимное проникновение называется диффузией. Она проходит из-за теплового движения частиц и теоретически не совершается только при 0 К. Диффузия протекает в направлении понижения концентрации диффундирующего компонента и прекращается при установлении равновесия.

Если диффузия протекает без изменения энергетического состояния системы, S>0. Такая диффузия называется физической или идеальной. При физической диффузии, когда значение энтропии больше нуля, а изменение теплового эффекта не наблюдается, образуются идеальные растворы. В идеальных растворах силы межмолекулярного взаимодействия молекул растворителя и растворенных веществ одинаковы. Этим идеальные растворы отличаются от реальных.

Раствор – это гомогенная система образованная двумя и более веществами, которые подразделяются на растворитель и растворенное вещество. Способность вещества переходить в раствор называется растворимостью. Растворимость бывает ограниченная и неограниченная. Неограниченная характерна для жидкостей находящихся в одинаковых фазах (кислота и вода). Если растворитель и растворенного вещество находится в различных фазах **растворимость ограниченная до определенного предела**. При достижении предела наступает равновесие, образовавшийся раствор называется **насыщенным**.

Раствор, в котором при данных условиях предел не достигнут, называется ненасыщенным.

Для характеристики содержания растворенного вещества существуют различные способы выражения концентрации:

1. Молярная концентрация – основной способ выражения концентрации растворов в соответствии с требовании Международной системы измерений (СИ). Это отношение количества молей вещества к объему раствора в литрах.
2. Нормальная концентрация – это содержание количества эквивалентов вещества в 1 л раствора.
3. Эквивалентом вещества называется некая реальная или условная частица, которая может образовывать связь с 1 атомом водорода или 1 электроном (в окислительно-восстановительных реакциях).

**Растворение и растворимость.** Растворимость веществ количественно характеризуется коэффициентом растворимости = массой безводного вещества, растворяющегося при данных условиях в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора.

Процесс растворения сопровождается взаимодействием частиц растворенного вещества и частиц растворителя и называется сольватацией (если вода – гидратацией). На механизм сольватации оказывает влияние природа растворенного вещества и растворителя. Существует правило: подобное растворяется в подобном.

Немаловажное влияние оказывает также температура и давление. При повышении температуры растворимость возрастает для твердых систем, жидкостей в газах, жидкостей в жидкостях, но растворимость газов в жидкостях уменьшается. Давление мало влияет твердые системы, жидкости в газах, жидкости в жидкостях, но на растворимость газов в жидкостях сильно влияет.

Вообще растворимость газов в жидкостях является особым вопросом растворимости и растворов. Растворение газов в жидкостях всегда сопровождается выделением теплоты. Следовательно, растворимость газов при повышении температуры уменьшается. Газ не растворяется в жидкости беспредельно.

**Закон Генри:** количество газа, растворенного при данной температуре в определенном объеме жидкости, при равновесии прямо пропорционально давлению газа С(х) = Кг(х)•р(х), где С(х) – концентрация газа в насыщенном растворе, р(х) – давление газа над раствором, Па; Кг(х) – постоянная генри для газа, моль/(л•Па). Кг зависит от природы газа, растворителя, температуры. Закон Генри справедлив лишь для разбавленных растворов, при невысоких давлениях, отсутствии химического взаимодействия между молекулами растворителя и газа. Он является частным случаем.

**Закон Дальтона:** растворимость каждого из компонентов смеси при Т постоянной пропорциональна парциальному давления компонента над жидкостью и не зависит от общего давления смеси и индивидуальности других компонентов рi = робщ •х(хi), где рi – парциальное давление; робщ – общее давление; х(хi)мольная доля компонента. Пример: воздух 78% азота, 21% кислорода 1% инертного газа. Определить концентрацию азота в воде при 298К, кг = 6,13•10-9 моль/(л•Па). По объему азота 78% парциальное давление азота в воздухе составляет рN2 = робщ •0,78 = 79033,5 Па. С(N2) = 6,13•10-9•79033,5 = 4,84•10-4 моль/л.

**Закон Сеченова:** растворимость газов в присутствии электролитов понижается, происходит высаливаение газов С(х) = Со(х)•е-Кс•Сэ, где С(х) – растворимость газа в присутствии электролита, Со(х) – растворимость газа в чистом растворителе; Кс – константа Сеченова, зависит от природы газа, электролита, температуры.; Сэ – концентрация электролита.

Биологическое значение вышеперечисленных законов: 1) кессонная болезнь. При большом давлении растворимость азота в крови больше чем на поверхности моря. Если поднимается водолаз слишком быстро, то растворимость уменьшается и наблюдается выделение газа в виде пузырьков, которые закупоривают мелкие сосуды. 2) при открывании шампанского или газированной воды. 3)не только электролиты, но и белки, липиды оказывают существенное влияние на растворимость газов крови.

**Коллигативные (коллективные) свойства разбавленных растворов.**

Коллигативные (коллективные) свойства, т.е. связанные друг с другом поскольку обусловлены общими принципами и зависят главным образом от числа растворенных частиц: 1) повышение температуры кипения, 2) понижение температуры замерзания, 3)понижение давления пара, 4)осмотическое давление.

Изменения связаны с характером взаимодействия молекул растворителя и растворенного вещества.

**Закон Рауля:** давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, прямо пропорционально молярной доле растворителя р = Кр• х(хi), где р – давление пара над раствором, х(хi) – молярная доля растворителя n(хi)/ n(хi)+ n(хj); Кр – постоянная Рауля.

**Повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания** являются следствием понижения давления пара над раствором.

Ткип – температура, при которой давление ее паров равно внешнему давлению. Тзам - температура, при которой давление ее паров равно давлению над твердой фазой. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания разбавленных растворов неэлектролитов прямо пропорционально моляльной концентрации раствора

; , где в(х) – моляльная концентрация, Кэ и Кз – константы пропорциональности (эбуллиоскопическая и криоскопическая). Для 1 молярных растворов повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания равны константам пропорциональности (эбуллиоскопическая и криоскопическая).

Одностороннее проникновение молекул через полупроницаемую мембрану из растворителя в раствор или из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией, называется осмосом. В результате увеличения объема раствора в сосуде возникает дополнительное гидростатическое давление называемое осмотическим. Осмотическое давление зависит от концентрации растворенного вещества и температуры. Так при увеличении концентрации сахарозы в воде в 2 раза осмотическое давление увеличивается примерно в 2 раза. При повышении температуры на 10С осмотическое давление возрастает на 1/273 часть первоначального значения, на 100С – повышается давление на 10/273 часть первоначального значения. Объединив две эти зависимости Вант-Гофф вывел закон: π = СRТ, где π - осмотическое давление, С – молярная концентрация, R – постоянная газовая = 8300 Па⋅л/К⋅моль, Т – температура в К. **Осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы, находилось в газовом состоянии при той же температуре, оно занимало тот же объем, который занимает раствор.** Раствор, осмотическое давление которого можно описать уравнением Вант-Гоффа называется идеальным раствором.

Примеры осмоса: корни растений потребляют питательные элементы, но обратно не пропускают. Марлю, смоченную 10% раствором хлорида натрия, помещают в рану, происходит отток жидкости из раны, рана очищается от гноя.

Метод извлечения одного из компонентов раствора с помощью растворителя, несмешивающегося с раствором, называется экстракцией. Характеристикой равновесия процесса является коэффициент распределения – это отношение концентраций (или активностей) вещества в органической фазе к его концентрации в водной фазе:

Ет = Со/Св. Чем больше значение Е (Е>1), тем больше вещества из водной фазы переходит в органическую и, наоборот.

**Теория электролитической диссоциации.**

Изучение свойств и природы растворов, проведенное еще в XIX в., показало, что электрическая проводимость определяется в большей мере природой растворенного вещества, чем растворителя. Вещества стали делить на электролиты, растворы которых проводят электрический ток, и неэлектролиты, связывая электрическую проводимость растворов с наличием в них заряженных частиц – ионов.

Объяснение существования подвижных ионов в растворах электролитов дает теория электролитической диссоциации, сформулированная шведским ученым С. Аррениусом в первом варианте в 1883 г. после проведения количественного экспериментального исследования электропроводимости растворов.

Окончательный вариант теории Аррениуса (1887 г.) содержал три основных положения:

1. В растворах электролитов происходит самопроизвольный распад – диссоциация – молекул на ионы, в результате чего раствор становится электропроводящим. Степень диссоциации α, различная для разных электролитов, определяет молярную электропроводимость.
2. Осмотическое давление, температуры плавления и кипения растворов электролитов зависят не только от аналитической концентрации электролита, но и от степени его диссоциации.
3. Для одного и того же растворенного вещества степень диссоциации увеличивается по мере разбавления раствора.

В науку было введено понятие о степени диссоциации растворенного вещества. Степень диссоциации α равна отношению числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул растворенного вещества.

Введенное Аррениусом понятие степени электролитической диссоциации дало возможность разделить электролиты на сильные и слабые, правда, эта классификация несколько условна, так как степень диссоциации зависит от концентрации. Условно принято относить к слабым электролиты с α= 3-5%, сильным – с α>30%; если 5%<α<30%, то это – электролит средней силы.

К сильным электролитам принадлежат соединения, образующие ионные кристаллы (большинство солей, гидроксиды щелочных металлов), а также некоторые соединения, состоящие из молекул с полярной ковалентной связью, – сильные неорганические кислоты типа HCl, HNO3, HСlO4, в ходе растворения которых под воздействием растворителя образуются ионы.

К слабым электролитам относятся органические кислоты (HCOOH, CH3COOH и т. д.), некоторые неорганические кислоты (например, HCN) и многие гидроксиды (Zn(OH)2 и др.). Существуют также немногочисленные электролиты промежуточного типа, например азотистая кислота HNO2 и некоторые галогениды переходных металлов – ZnCl2, CdCl2 и т. п.

Процесс диссоциации слабых электролитов имеет свои особенности. Взаимосвязь между степенью диссоциации и концентрацией электролита (третье положение теории Аррениуса) была раскрыта в 1888г. В. Оствальдом. Он описал процесс диссоциации как химическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами. Например, в растворах уксусной и синильной кислот устанавливаются равновесия:

HOOCCH3 (водн) Н+ (водн) + ООССН3– (водн);

NCN (водн) Н+ (водн) + СN – (водн).

Обе эти кислоты, как отмечено выше, относятся к слабым электролитам, поэтому константы этих равновесий малы, для первого К298 = 1,8 ⋅ 10-5, для второго К298 = 4,0 ⋅ 10-10.

Для расчета степени диссоциации α слабой кислоты в простейшем случае

НА Н+ + А- введем следующие обозначения:

С – аналитическая концентрация слабой кислоты; [Н+], [А-], [НА] – равновесные концентрации соответствующих частиц. Учитывая уравнение диссоциации, можем записать: [НА] = (1-α)С; [Н+] = [А-] = αС.

Константа равновесия, или константа кислотной диссоциации Ка (а – от англ. acid – кислота), имеет вид Ка = [Н+][А-]/[НА].

Следовательно, Ка = α2С2/((1-α)С) = α2С/(1-α). Поскольку для слабых электролитов α<<1, то можно принять 1-α≈1. Отсюда Ка≈α2С и α≈(Ка/С)1/2, т.е. степень диссоциации обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации. Эта зависимость известна как закон разбавления Оствальда. Такое же выражение получается для слабого основания, константу диссоциации которого принято обозначать Кb (base – основание).

***Влияние одноименных ионов на диссоциацию слабого электролита.***

Из сказанного очевидно, что добавление одноименных ионов Н+ или Ас- сдвинет положение равновесия

НАс Н+ + Ас- влево, т.е. будет подавлять диссоциацию. Например, в 0,1 моль/л растворе уксусная кислота диссоциирована на ≈1,3% (α=(1,8⋅10-5/0,1)1/2 ≈1,3⋅10-2). Если к 900 мл такого раствора добавить 100 мл HCl или другой сильной кислоты концентрацией 0,1 моль/л, то концентрация водородных ионов будет равна 0,01 моль/л (нетрудно убедиться, что вклад от диссоциации НАс будет много меньше). Следовательно, степень диссоциации НАс понизится до значения, определяемого равновесными концентрациями: [НАс] ≈ 0,09; [Н+] ≈ 0,01 и [Ас-] ≈ 0,09 α. Отсюда 0,01 ⋅ 0,09 α / 0,09 = 1,8 ⋅ 10-5 и α ≈ 1,8 ⋅ 10-3, т. е. степень диссоциации слабого электролита – уксусной кислоты понизится примерно в 7 раз при добавлении к ней меньшего количества другой, сильной, кислоты. Точно такой же эффект произведет эквивалентная добавка соли уксусной кислоты, например ацетат натрия.

Крайне важным свойством раствора, содержащего такую смесь, является его малая чувствительность к добавлению кислоты или щелочи. Дело в том, что в системе присутствует избыток ионов Ас- по отношению к ионам Н+. Добавление ионов Н+ поэтому приведет к дополнительной их ассоциации с ионами Ас-, в результате чего рН почти не изменится. Добавление ионов ОН- усилит диссоциацию уксусной кислоты с тем же эффектом. Разбавление раствора в целом также мало повлияет на кислотность, так как диссоциация уксусной кислоты в большей степени определяется избытком ионов Ас-, чем концентрацией кислоты. Действительно, для раствора содержащего НАс и NaAc, концентрация Ск и Сс, соответственно, равновесные концентрации будут [HAc] ≈ Ск, [Ac-] ≈ Cc и Сс[H+]/Cк = К, т. е. [H+] = (Cк/Сс) К, и если Сс и Ск достаточно велики, то их небольшие изменения практически не сказываются на [H+].

# Буферные растворы. Буферным раствором или просто буфером называют такой раствор, рН которого не претерпевает значительных изменений при добавлении небольших количеств кислоты либо основания.

Буферные растворы можно подразделить на четыре типа.

Первый тип - буферные растворы, содержащие сильную кислоту. Всякая сильная кислота, например азотная, может использоваться как буфер с низким значением рН. Сильные кислоты полностью диссоциированы в водных растворах, и поэтому их растворы характеризуются высокой концентрацией ионов гидроксония. Добавление небольшого количества кислоты или основания к сильной кислоте оказывает поэтому лишь незначительное влияние на рН раствора сильной кислоты.

Например, если к 100 см3 раствора азотной кислоты с концентрацией 0,01 моль/дм3 добавить 1 см3 соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм3, то рН уменьшится от 2,00 до 1,96. Изменение рН на 0,04 может считаться пренебрежимо малым. Чтобы проверить указанные выше значения рН раствора до и после добавления соляной кислоты, следует воспользоваться уравнением рН = - lg (1/ [H3O+]). Сопоставим теперь указанное пренебрежимо малое уменьшение рН с результатом добавления 1 см3 раствора HCl с концентрацией 0,1 моль/дм3 к 100 см3 чистой воды. В этом случае рН резко уменьшается от 7,00 до 4,00. Очевидно, чистая вода не действует как буферный раствор, поскольку она не поддерживает рН приблизительно на прежнем уровне. Концентрации буферных растворов соответствуют пологим частям кривых титрования. Эти части кривых титрования называют буферными областями. В буферной области значения рН нечувствительны к небольшим изменениям концентрации кислоты или основания.

Второй тип - буферные растворы, содержащие сильное основание. Всякое сильное основание может использоваться в качестве буфера с высоким значением рН. Добавление к такому буферу небольшого количества кислоты либо основания оказывает пренебрежимо малое влияние на рН. Например, при добавлении 1см3 раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм3 к 100 см3 раствора NaOH с концентрацией 0,01 моль/дм3 происходит изменение рН от 12,00 до 11,96. Изменение рН в этом случае составляет всего 0,04. Проверить этот результат можно с помощью указанного уравнения и соотношения рН + рОН = 14.

Третий тип - буферные растворы, содержащие слабую кислоту. Примером кислотного буфера может служить ацетатный буферный раствор, содержащий смесь уксусной кислоты и ацетата натрия (CH3COOH + CH3COONa). При добавлении к такому раствору кислоты она взаимодействует с солью и вытесняет эквивалентное количество слабой кислоты:

CH3COONa + HCl CH3COOH + NaCl

В растворе вместо сильной кислоты образуется слабая, и поэтому величина рН уменьшается незначительно.

Если к этому буферному раствору добавить щелочь, она нейтрализуется слабой кислотой, и в растворе образуется эквивалентное количество соли:

CH3COOH + NaOH CH3COONa + H2O

В результате рН почти не увеличивается.

Для расчета рН в буферном растворе на примере ацетатного буфера рассмотрим процессы, в нем протекающие, и их влияние друг на друга.

Ацетат натрия практически полностью диссоциирует на ионы, ацетат-ион подвергается гидролизу, как ион слабой кислоты:

CH3COONa Na+ + CH3COO-

CH3COO- + НОН CH3COOH + ОН-

Уксусная кислота, также входящая в буфер, диссоциирует лишь в незначительной степени:

CH3COOH CH3COO- + H+

Слабая диссоциация CH3COOH еще более подавляется в присутствии CH3COONa, поэтому концентрацию недиссоциированной уксусной кислоты принимаем практически равной ее начальной концентрации:

[CH3COOH] = Ck.

С другой стороны, гидролиз соли также подавлен наличием в растворе кислоты. Поэтому можно считать, что концентрация ацетат-ионов в буферной смеси практически равна исходной концентрации соли без учета концентрации ацетат-ионов, образующихся в результате диссоциации кислоты:

[CH3COO-] = Cс.

Согласно закону действующих масс, равновесие между продуктами диссоциации уксусной кислоты и недиссоциированными молекулами подчиняется уравнению

Ка = [H+][CH3COO-] / [CH3COOH]

Подставив общую концентрацию кислоты и соли в уравнение константы диссоциации, получим:

[H+] = Ка ⋅ Ск / Сс

рН = рКа + lg (Сс/Ск).

Это уравнение называют уравнением буферного раствора (уравнением Гендерсона – Хассельбаха).

Четвертый тип - буферные растворы содержащие слабое основание. Примером может служить аммонийный буферный раствор, содержащий аммиак и хлорид аммония (NH3 + NH4Cl). При добавлении к этой смеси сильной кислоты она будет нейтрализована присутствующим основанием:

NH3 + HCl NH4Cl.

Если же к этому раствору добавить щелочь, то она взаимодействует с солью и в результате вместо сильного основания в растворе образуется эквивалентное количество слабого основания:

NH4Cl + NaOH NH3 + H2O + NaCl.

В итоге величина рН в обоих случаях меняется незначительно. Концентрация гидроксильных ионов и рН в растворах основных буферов вычисляются по формулам, которые выводятся аналогично формулам кислотного буфера:

[ОH-] = Кb ⋅ Сосн / Сс

рОН = рКb - lg (Сосн/Сс)

рН = 14 - рКb + lg (Сосн/Сс).

Количественной мерой устойчивости буферных систем является буферная емкость. Буферной емкостью (В) называется количество сильной кислоты или сильного основания, которое нужно прибавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу. Она выражается в моль/л и определяется по формуле:

В = (С⋅V) / (ΔpH⋅VБ), где В – буферная емкость; С – концентрация сильной кислоты или сильного основания (моль/л); V – объем добавленного сильного электролита (л); VБ – объем буферного раствора (л); ΔpH – изменение рН.

Наибольшая величина буферной емкости буферной смеси достигается при равенстве концентраций обоих компонентов, когда рН = рК. Поэтому применение любой буферной смеси ограничено определенной областью рН (областью буферирования), а именно:

рН = рК ± 1.

Следовательно, при использовании кислотных буферных растворов для обеспечения наибольшей буферной емкости надо выбирать такие кислоты, у которых значения рК наиболее близко к заданному значению рН. При работе с основными буферными растворами нужно сравнивать требуемое значение рН с величиной «14-рКb».

Биологические жидкости характеризуются определенной величиной рН, отклонения от которой ограничены. Сохранение постоянства кислотности жидких сред имеет для жизнедеятельности человеческого организма первостепенное значение, потому что, во-первых, ионы водорода оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения; во-вторых, ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в строго определенном интервале значений рН; в-третьих, даже небольшие изменения концентрации ионов водорода в крови и межтканевых жидкостях ощутимо влияют на величину осмотического давления в этих жидкостях. Решающую роль в регулировании рН играют буферные системы. Из буферных систем организма наибольшей емкостью характеризуются буферные системы крови, которые неравномерно распределены между эритроцитами и плазмой крови. И в плазме, и в эритроцитах находятся гидрокарбонатная (бикарбонатная) буферная система и буферные пары неорганических фосфатов. Только в плазме локализуется буферная система плазменных белков (альбуминов, глобулинов и др.). Гемоглобиновая буферная система и буферные пары органических фосфатов находятся в эритроцитах.Из кишечника и тканей в кровь при обмене веществ постоянно поступают различные кислоты (угольная, молочная, масляная и др.) и в меньшей степени основания (аммиак, креатин). В организме человека в спокойном состоянии ежесуточно образуется количество кислоты, эквивалентное ≈ 2,5 л концентрированной соляной кислоты. Тем не менее, благодаря наличию вышеперечисленных буферных систем, рН крови остается постоянным (7,4 ± 0,04).

**Теории кислот и оснований.**

На основании теории электролитической диссоциации Аррениус сформулировал определение кислоты и основания. Основание – это электролит дающий при диссоциации ОН- группу, кислота – это электролит дающий при диссоциации ион Н+, амфолит - это электролит дающий при диссоциации и ОН- группу и ион Н+).

Но в природе существуют вещества не содержащие групп ОН-, но обладающие основными свойствами, например NH3. Согласно теории Бренстеда и Лоури основание – вещество, молекулярные части которого способны принимать (акцептор) Н+ группу, кислота - вещество, молекулярные части которого способны отдавать (донор) – ионы Н+. По данной теории, кислота отдавая протон превращается в сопряженное основание.

Также имеют место быть вещества, не содержащие групп Н+, но обладающие кислотными свойствами, например АlCl3, SiCl4, BF3. По теории Льюиса основание – вещества, отдающие (доноры) пару электронов; кислота – вещества, принимающие пару электронов (акцепторы). (СН3)3N + BCl3 = (СН3)3N-BCl3

**Водородный показатель.** Вода как любой электролит, хотя достаточно слабый, также подвергается электролитической диссоциации, или данный процесс еще называют самоионизацией воды.

Н2О + Н2О = Н3О+ + ОН-

К = [Н3О+][ОН-]/[Н2О] = 1,8⋅10-16 моль/л

Степень диссоциации очень мала, т.к. молекулы воды присутствуют в большом избытке, то ее концентрация может считаться постоянной соnst = 55,6 моль/л. Следовательно К [Н2О]= [Н3О+][ОН-] = 10-14 моль2/л2 К [Н2О] – ионное произведение воды при постоянной температуре. [Н3О+] = [ОН-] = ; рН+рОН=14, где рН = -lg[H+], рОН = -lg[ОН-]. С помощью данного показателя определяют реакцию среды в растворах.

**Гидролиз.** Энергетическое и пространственное взаимодействие между ионами растворенного вещества и растворителем приводит к тому, что каждый из ионов окружается слоем более или менее прочно связанных с ним молекул растворителя. Это явление называется ***сольватацией (гидратацией).*** Количество молекул растворителя, которое находит­ся в значительном взаимодействии с ионом или молекулой, называют ***числом сольватации (гидратации)****.* Более удаленные молекулы растворителя также влияют на растворенную частицу, так что кроме внутренней сольватации появляется дополнительно внешняя сольватация, которой сильно мешает тепловое движение.

Сольватированные ионы называют сольватокомплексами, так как в них образуется донорно-акцепторная, или координационная связь, характерная для комплексных соединений.

Самым распространенным примером сольватации является гидролиз солей образованных сильными кислотами и слабыми основаниями, слабыми кислотами и сильными основаниями, слабыми кислотами и слабыми основаниями.

Способность солей вступать в данные реакции описывается степенью сольватации hs (для воды hs) равной отношению концентрации сольволизированной части к ее общей концентрации: hг= Сs/Со.

Чем меньше константа ионизации слабого электролита, образующегося при сольватации, тем выше ее степень.

**Реакции осаждения и растворения. Произведение растворимости.**

Реакции осаждения – это реакции, идущие с выделением осадка. Реакции растворения – это реакции, идущие с растворением осадка.

При образовании в растворе осадка труднорастворимого силь­ного электролита между осадком и раствором устанавливается хи­мическое равновесие. Небольшая часть молекул вещества посто­янно переходит из осадка в раствор, распадаясь на ионы. При этом одновременно из раствора в осадок переходят другие аналогичные молекулы. Эти равновесные процессы характеризуют константой образования осадка. Например, осадок сульфата свинца находится в равновесном состоянии с раствором:

PbS04 (т) Рb2+ +SO42-­

 если принять концентрацию осадка постоянной, концентрационной константой равновесия (ионизации осадка), называемой концентрационным произведением растворимости ПРС:

 ПРс=[А] [В].

Часто в аналитической химии для упрощения расчетов используют обратный логарифм произведения растворимости - показатель про­изведения растворимости рПР = -lg ПР.

Произведение растворимости - важнейшая аналитическая кон­станта, характеризующая основную закономерность равновесного состояния в системе осадок - раствор: в растворе над осадком произведением концентраций ионов является величиной постоянной при данных условиях (температура, растворитель).

Под **растворимостью** понимают способность ве­ществ образовывать гомогенную систему с растворителем. Растворимость осад­ков - важная величина, позволяющая определить концентрацию вещества в насыщенном растворе, рассчитать возможность образо­вания осадка при данной его концентрации.

1. Если в растворе произведение концентраций ионов или ион­ное произведение ИП, образующих осадок, меньше произведения растворимости (ИП < ПР), раствор ненасыщен, и осадок не образуется молекулы осадка сразу же распадаются на ионы, так как их концентрация ниже равновесной. Система стремится к равно­весию, и осадок не выпадает.

2. Если ионное произведение ИП больше произведения растворимости (ИП > ПР), раствор пересыщен, и осадок образуется. Обра­зование осадка будет продолжаться до наступления равенства ИП = ПР и превращения раствора из пересыщенного в насыщен­ный. Тогда наступает равновесие, и дальнейшее образование осадка прекращается.

3. При равенстве ИП = ПР раствор насыщен, в нем наступает подвижное равновесие, и осадок не выпадает.

**Твердые химические системы.**

В повседневной практике твердое состояние вещества - это такое состояние, в котором вещество имеет собственный объем и собственную форму. Изменение этой формы требует определенных усилий - иногда небольших, иногда значительных. В определенном смысле твердое состояние представляет собой прямую противоположность газообразному. В газах изменение внешнего дав­ления в 2 раза вдвое меняет объем, а силы взаимодействия между моле­кулами настолько малы, что чаще всего ими можно пренебречь. В твер­дых телах изменение давления в тысячи раз приводит к изменению объ­ема всего на доли процента, а силы взаимодействия между частицами на­столько велики, что чаще всего нашими воздействиями на твердое веще­ство можно пренебречь. Различия в свойствах газов и твердых тел определяются, прежде всего, различной степенью заполнения пространства веществом. Если в газе объем вещества (молекул) составляет 0,001 от общего объема, то в твер­дом теле частицы «упакованы» с максимальной плотностью. Если в газе молекулы «не чувствуют» друг друга, то в твердом теле каж­дая частица обязательно взаимодействует с большим числом соседей. Сле­дует подчеркнуть, что термин "твердое тело", отличающий состояние ве­щества от жидкости и газа, весьма неопределенен, поскольку одно веще­ство может образовывать несколько, порой весьма различных твердых тел. Наиболее характерные и известные примеры - графит и алмаз - два твер­дых тела, образуемых углеродом, красный и белый фосфор.

Диоксид кремния SiО2 образует несколько кристаллических тел (модифика­ций) и кварцевое стекло - аморфное твердое тело. Практически все ве­щества существуют в виде нескольких твердых тел. Реакционная способ­ность и другие их свойства, как правило, различны и всегда необходимо указывать, какое именно твердое тело имеется в виду в каждом кон­кретном случае. В обыденной жизни знание модификации твердого тела не имеет значения (если, конечно, исключить графит и алмаз).

Точно так же и при написании химических реакций конкретное состояние во многих случаях несущественно, и мы будем широко применять индекс (тв), отличая им твердое вещество от жидкости, газа и раствора.

 В науке, подобно тому как идеальному газообразному состоянию соответствует гипотетический идеальный газ, так идеальному твердому состоянию соответствует гипотетический идеальный кристалл.

Между любыми материальными частицами, будь то атомы, молеку­лы, ионы или элементарные частицы, действуют два типа сил взаимодей­ствия - силы притяжения и силы отталкивания. Чем меньше расстояния между частицами, тем больше эти силы. После знакомства со строением атомов, молекул и ионов должно быть очевидно, что на очень маленьких расстояниях, сравнимых с размерами электронных оболочек атомов и молекул, с уменьшением расстояния силы отталкивания, связанные с соприкосновением и сжатием электронных облаков, должны преобла­дать над силами притяжения. Это и обусловливает возможность сущест­вования отдельных атомов и молекул в твердых телах: атомов в крис­таллах благородных газов, молекул - в большинстве твердых органи­ческих веществ.

При низких температурах, когда кинетическая энергия частиц доста­точно мала, силы притяжения удерживают молекулы вместе на таких расстояниях друг от друга, при которых силы отталкивания равны си­лам притяжения, существует идеальный кристалл, описанный в третьем законе термодинамики.

Характерная черта кристаллического состояния, отличающая его от жидкого и газообразного состояний, заключается в наличии *анизотропии*, т.е. зависимости ряда физических свойств (механических, тепловых, электрических, оптических) от направ­ления.

Тела, свойства которых одинаковы по всем направлениям, на­зываются *изотропными*. Изотропны, кроме газов и, за отдель­ными исключениями, всех жидкостей, также аморфные твердые тела. Последние представляют собой переохлажденные жидкости.

Причиной анизотропии кристаллов служит упорядоченное распо­ложение частиц (атомов или молекул), из которых они построены. Упорядоченное расположение частиц проявляется в правильной внешней огранке кристаллов. Кристаллы ограничены плоскими гранями, пересекающимися под некоторыми, определенными для каждого данного рода кристаллов, углами. Раскалывание кристал­лов легче происходит по определенным плоскостям, называемым плоскостями спайности.

Правильность геометрической формы и анизотропия кристаллов обычно не проявляются по той причине, что кристаллические тела встречаются, как правило, в виде *поликристаллов*, т. е. конгломератов множества сросшихся между собой, беспорядочно ориентированных мелких кристалликов. В поликристаллах анизо­тропия наблюдается только в пределах каждого отдельно взятого кристаллика, тело же в целом вследствие беспорядочной ориента­ции кристалликов анизотропии не обнаруживает. Создав специаль­ные условия кристаллизации из расплава или раствора, можно получить большие одиночные кристаллы - *монокристаллы* любого вещества. Монокристаллы некоторых минералов встречаются в природе в естественном состоянии,

Упорядоченность расположения атомов кристалла заключается в том, что атомы (или молекулы) размещаются в узлах геометрически правильной пространственной *кристаллической решетки*. Весь кристалл может быть получен путем многократного повторения в трех различных направ­лениях одного и того же структурного элемента, называемого элементарной кристаллической ячейкой

*Кристаллическая ячейка*, включающая наимень­шее число атомов, характеризующих химический состав кри­сталлического вещества (например, один атом кислорода и два атома водорода для кристалла льда), называется примитивной ячейкой.

***Типы кристаллических решеток и виды химической связи.*** В зависимости от природы частиц, помещающихся в узлах кри­сталлической решетки, и от характера сил взаимодействия между частицами различают четыре типа кристаллических решеток и соот­ветственно четыре типа кристаллов: ионные, атомные, металличе­ские и молекулярные.

1. *Ионные кристаллы*. В узлах кристаллической ре­шетки помещаются ионы разных знаков. Силы взаимодействия между ними являются в основном электростатическими (кулоновскими).

Связь, обусловленная электростатическими силами притяжения между разноименно заряженными ионами, называется ионной.

Типичным примером ионной решетки может служить решетка каменной соли (NaCI). Эта решетка принадлежит к кубической системе. Белыми кружками изображены несущие положи­тельный заряд ионы натрия, черными круж­ками - отрицательные ионы хлора, ближайшими соседями иона данного знака будут ионы противопо­ложного знака.

В газообразном состоянии NaCI состоит из молекул, в которых объе­диняются попарно ионы натрия с ионами хлора. Образующая молекулу группировка из иона Na и иона СI утрачивает в кристалле обособленное существование. Ионный кри­сталл состоит не из молекул, а из ионов. Весь кристалл в целом можно рассматривать как одну гигантскую молекулу.

2. *Атомные кристаллы*. В узлах кристаллической решетки помещаются нейтральные атомы. Связь, объединяющая в кристалле (а также и в молекуле) нейтральные атомы, называется ковалентной. Силы взаимо­действия при ковалентной связи имеют также электрический (но не кулоновский) характер. Объяснение этих сил может быть дано только на основе квантовой механики.

Ковалентная связь осуществляется электронными парами, это означает, что в обеспечении связи между двумя атомами участ­вует по одному электрону от каждого атома. По этой причине данная связь имеет направленный характер. При ионной связи каждый ион воздействует на все достаточно близкие к нему ионы. При ковалентной связи воздействие направлено на тот атом, с которым у данного атома имеется совместная электронная пара. Ковалентная связь может осуществляться только валент­ными, т. е. наименее связанными с атомом электронами. Поскольку каждый электрон может обеспечить связь только с одним атомом, число связей, в которых может участвовать данный атом (число соседей, с которыми он может быть связан), равно его валентности.

Типичными примерами атомных кристаллов могут служить алмаз и графит. Оба эти вещества тождественны по химической природе (они построены из атомов углерода), но отличаются кристал­лическим строением. Такую же решетку, как у алмаза, имеют типичные полупроводники - германий (Gе) и кремний (Si). Для этой решетки характерно то, что каждый атом окружен четырьмя равноотстоящими от него соседями, расположенными в вершинах правильного тетраэдра. Каждый из четырех валентных электронов входит в электронную пару, связывающую данный атом с одним из соседей.

3. *Металлические кристаллы.*  Во всех узлах кристаллической решетки расположены положительные «атомы-ионы» ме­талла. Между ними- беспорядочно, подобно молекулам газа, дви­жутся электроны, делокализованные и составляющие собой гипотетическое облако»электронный газ». Эти электроны играют роль «цемента», удерживая вместе «атомы-ионы»; в противном случае решетка распалась бы под действием сил отталкивания между частицами, вместе с тем и электроны удерживаются ионами в пределах кристаллической решетки и не могут ее покинуть.

Большинство металлов имеет решетки одного из трех типов: кубическую объемноцентрированную, кубическую гранецентрированную и так называемую плотную гек­сагональную*.* Кубическая гранецентрированная и плотная гексагональная решетки соответ­ствуют наиболее плотной упаковке одинаковых шаров.

4. *Молекулярные кристаллы.* В узлах кристалли­ческой решетки помещаются определенным образом ориентирован­ные молекулы. Силы связи между молекулами в кристалле имеют ту же природу, что и силы притяжения между молекулами, приво­дящие к отклонению газов от идеальности. По этой причине их называют силами Ван-дер-Ваальса. Моле­кулярные решетки образуют, например, следующие вещества: Н2, N2, 02, СО2, Н2О. Таким образом, обычный лед, а также так называемый сухой лед (твердая углекислота) представляют собой молекулярные кристаллы.

***Изоморфизм***. Некоторые веществ близкой химической природы образуют одинаковые кристаллические структуры. Такие вещества называются *изоморфными*. В таких структурах частицы могут замещать друг друга. Например, изоморфными соединениями являются алюмокалиевые квасцы KAl(SO4)2⋅12H2O и хромокалиевые квасцы KCr(SO4)2⋅12H2O.

При замещении даже части ионов могут изменяться свойства веществ.

***Полиморфизм.*** Многие соединения могут существовать также в двух и более кристаллических структурах. Такое явление называется *полиморфизмом*. Полиморфные модификации есть и у простых веществ и называются *аллотропными модификациями*. В качестве примера можно назвать модификации углерода: алмаз, графит, карбин, фуллерен.

Если расплавить эквимолярную смесь изоморфных кристаллов (например, KCl и KBr) то при охлаждении образуется гомогенная фаза состава KBrxCl1-x – твердый раствор.

***Дефекты кристаллов.*** Дефектами кристаллов называют нарушения идеальной кристал­лической структуры. Такое нарушение может заключаться в отсутствии атома в узле решетки (вакансия), в замене атома данного вещества (своего атома), чужим атомом (атомом примеси), во внедрении лишнего атома (своего или чужого) в межузельное простран­ство. Они вызы­вают нарушения правильности решетки, распространяющиеся на расстояния порядка нескольких периодов.

***Магнитные свойства.*** Электроны в атомах непрерывно движутся, а движущийся заряд соз­дает электромагнитное поле. Следовательно, любой изолированный атом, как и любое состоящее из атомов материальное тело, должен взаимодей­ствовать с магнитным полем. Количественной мерой магнитных свойства атома служит его магнитный момент μ*.*

Известно несколько разновидностей магнитных свойств, из которых мы упомянем о трех: диамагнетизм, парамагнетизм и ферро­магнетизм.

Диа- и парамагнетизм - свойства атомов, молекул или ио­нов и присущи веществам независимо от их агрегатного состояния, а фер­ромагнетизм появляется только в твердых телах.

**Коллоидные химические системы.**

Коллоидная химия – наука, изучающая физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных систем и высокомолекулярных веществ в твердом состоянии и растворах.

Водные растворы, в которых моле­кулы или ионы растворенных ве­ществ образуют гомогенные смеси с молекулами растворителя, частицы которых имеют молекулярные или ионные размеры и не оседают со временем, назы­ваются истинными растворами. Если тонко измельченную глину встрях­нуть с водой и затем на некоторое время оставить, то частицы глины медленно осядут на дно сосуда. Частицы глины нерастворимы, и их можно видеть невооруженным гла­зом. Такие смеси называются сус­пензиями. Некоторые смеси нерастворимых веществ имеют частицы со столь малыми размерами, что они не осе­дают при стоянии и не видны не­вооруженным глазом. Такие вещества, частицы которых по величине промежуточные между частицами рас­твора и частицами суспензии, назы­ваются коллоидами. Термин «кол­лоид» впервые ввел в 1861 году шотландский химик Томас Грэм. Он классифицировал некоторые веще­ства и разбил их на две категории в зависимости от способности про­никать через поры мембран живот­ного и растительного происхожде­ния. Вещества, легко диффундирую­щие через мембраны и быстро кри­сталлизующиеся из раствора, Грэм назвал кристаллоидами. Примерами таких веществ могут служить хлорид натрия и сульфат меди. Такие же вещества, которые не проникают че­рез мембраны и не легко кристалли­зуются, получили название коллои­дов (от греческого слова, означаю­щего «клееподобные»). В качестве примеров коллоидов можно привести желатин и клей.

Частицы упомянутых трех типов растворов изменяются от атомных или молекулярных размеров в истин­ных растворах до больших, види­мых невооруженным глазом, в сус­пензиях. Размеры частиц в коллоидных растворах обычно лежат в пре­делах от 1 до 100 миллимикронов (ммк) В диаметре.

В коллоидной химии частицы на­зывают дисперсной фазой, а жидкость, в которой они диспергиро­ваны,- дисперсионной средой. Бо­ лее точно поэтому называть коллоид­ные растворы дисперсными систе­мами, но обычно все же применяют термин коллоидный раствор. Коллоидные растворы можно клас­сифицировать по той же системе, которая применялась для истинных растворов, только в данном случае частицы называют дисперсной, или прерывной, фазой, а растворитель, в котором они диспергированы, ­дисперсионной средой, или непре­рывной фазой. Теоретически воз­можны девять типов коллоидных растворов, но так как в системе«газ в газе» коллоиды не образуются, то ниже будут рассмотрены всего лишь восемь типов. Если дисперсная фаза твердая, коллоидный раствор называется суспензоидным, а если она жидкая - эмульсоидным. Общая классификация коллоидных систем определяется физическим со­стоянием дисперсной фазы по отно­шению к дисперсионной среде. Наиболее распространенные системы ­это золи, гели, аэрозоли и эмульсии.

Как золи, так и гели, образуются в результате диспергирования твер­дых веществ, например белков, крах­мала и мыла, в водной среде. Золь представляет собой коллоидный рас­твор, жидкий при комнатной темпе­ратуре и содержащий воду в каче­стве дисперсионной среды, а твер­дое вещество - дисперсной фазы.

Гель - также коллоидная система, но твердая при обычных температурах. Как в жидкой, так и в твердой дисперсных фазах диспергированное твердое вещество образует как бы сетчатую структуру. Аэрозоль - это коллоидная система, образованная в результате диспергирования в газе твердого вещества или жидкости.

Примером аэрозоля может служить дым, представляющий собой кол­лоидную дисперсию твердых частиц в воздухе. Эмульсия состоит из жид­кости, диспергированной в жидко­сти; эмульсией, например, является молоко, представляющее собой вод­ную дисперсию жиров и белков. Другой метод классификации кол­лоидных систем основан на учете сил взаимного притяжения между диспергированными частицами. Если это притяжение велико, система на­зывается лиофильной, если мало ­лиофобной. В обычных коллоидных системах с водой в качестве диспер­сионной среды применяются имею­щие то же значение термины «гидро­фильный» и «гидрофобный», что в переводе означает («любящий воду» и «ненавидящий воду»).

**Образование коллоидов.** Для получения веществ в коллоид­ном состоянии можно следовать дву­мя путями: либо путем образования агрегатов из частиц атомных или молекулярных размеров, либо по­средством дробления более крупных частиц. Первый процесс носит назва­ние конденсации или осаждения, а второй - диспергирования или пеп­тизации.

***Конденсационные методы.*** Для агрегирования малых частиц можно применить несколько различных ме­тодов. Золи золота, например, полу­чают восстановлением водных рас­творов солей золота до металла. Золи сульфида мышьяка готовят оса­ждением мышьяковистого ангидри­да сероводородом: Аs2О3+3Н2S=Аs2S3+3Н2О. Некоторые соли, например хлорид трехвалентного железа, образуют зо­ли при гидролизе в кипящей воде: FеСl3+ 3Н20 = 3НСI + Fе(ОН)3.

***Дисперсионные методы***. Наиболее естественный дисперсионный метод должен заключаться в механическом измельчении, например тонком дроб­лении. Существует множество кон­струкций так называемых коллоид­ных мельниц, предназначенных для дробления частиц до мельчайших размеров. Однако с помощью этих мельниц вряд ли можно получить однородные частицы коллоидных раз­меров. В одном из типов таких кол­лоидных мельниц измельчаемый ма­териал в виде влажной массы посту­пает в узкий промежуток между двумя металлическими дисками, вра­щающимися с большой скоростью в противоположных направлениях. В другом типе применяется вращаю­щийся цилиндр в имеющем слегка клиновидную форму, статоре. Не­сколько видоизмененная коллоидная мельница называется гомогенизато­ром и применяется для гомогениза­ции молока и приготовления гомо­генизатов тканей для биологических исследований. Хотя все эти мель­ницы редко дают частицы коллоид­ных размеров, они пригодны для тонкого измельчения самых различ­ных материалов и поэтому находят широкое применение в промышлен­ности.

Совершенно отличный метод при­готовления коллоидных дисперсий металлов основан на применении так называемой дуги Бредига. В этом случае две металлические проволочки погружают в воду и пропускают через них сильный электрический ток. Между проволочками образуется электрическая дуга и при высокой температуре металл испаряется, а за­тем в холодной воде молекулы кон­денсируются с образованием кол­лоидных частиц. Этот метод дает хорошие результаты, например, при получении золей золота, но в боль­ших масштабах он непрактичен. В процессе пептизации частицы коллоидных размеров отщепляются от поверхности вещества или обра­зуются при измельчении вещества, а затем диспергируются в окру­жающей среде. Этот процесс может быть результатом действия на веще­ство воды, других растворителей или ионов. Агар и желатина, например, легко пептизируются водой с обра­зованием коллоидных дисперсий. Присутствие пептизирующих аген­тов в желудочно-кишечном тракте способствует перевариванию пищи. Коллоидные частицы обладают способностью адсорбировать ионы, т. е. удерживать их на своей поверх­ности. В процесс е получения неко­торых коллоидов действием ионов последние адсорбируются на их по­верхности и играют роль стабилизи­рующих агентов, удерживающих час­тицы в коллоидном состоянии.

***Свойства коллоидов***. Всякое диспергированное вещество, размеры частиц которого лежат в пределах от 1 до 100 ммк, является коллоидом. Частицы такой величины имеют сильно развитую поверхность по отношению к их малому весу. Например, если теннисный мяч разде­лить на кусочки коллоидного раз­мера и рассыпать их, они покроют поверхность равную 20 теннисным кортам. В качестве примера кол­лоида, частицы которого имеют исключительно большую поверх­ность по сравнению с собственным весом, можно привести порошко­образный древесный уголь.

*Движение****.*** Молекулы истинного раствора находятся в состоянии не­прерывного быстрого движения. Это молекулярное движение характерно для частиц как растворенного веще­ства, так и растворителя. Коллоид­ные частицы представляют собой агрегаты из большого числа моле­кул; поэтому их движение очень медленно по сравнению с движе­нием отдельных молекул. Основное движение в коллоидных дисперсиях вызывается соударениями дисперги­рованных частиц с молекулами дис­персионной среды. Это беспорядочное движение коллоидных частиц впер­вые обнаружил при помощи ультра­микроскопа Роберт Броун, и оно получило название броуновского дви­жения. Если через коллоидный раствор пропустить сильный пучок световых лучей, то в результате рассеяния света поверхностью движущихся кол­лоидных частиц в растворе обра­зуется светлый конус, хорошо вид­ный в темном помещении. Это явление, называемое *эффектом Тиндаля*, можно использовать, чтобы отличить коллоидные растворы от истинных. Подобное явление наблю­дается при проникновение яркого солнечного луча в темную запылен­ную комнату; при этом путь луча отчетливо виден в результате отра­жения света от поверхности частиц пыли. Такое рассеяние света пылью и мельчайшими частицами воды в земной атмосфере объясняет красный цвет солнца и неба при восходе и закате солнца. Если сосуд с кол­лоидным раствором установить напредметном столике микроскопа и пропустить через него сильный пучок света перпендикулярно оптическому пути, то через окуляр микроскопа можно наблюдать отражение света от движущихся коллоидных частиц.

Если же для этой цели использовать ультрамикроскоп, то отражение мож­но увидеть даже тогда, когда сами частицы различить невозможно. *Электрический заряд*. Коллоидные частицы, диспергированные в воде, несут на своей поверхности харак­терные для каждых из них электри­ческие заряды. Золь гидроокиси трехвалентного железа, например, несет положительный заряд, тогда как золи сульфида мышьяка и золота имеют отрицательный заряд. Все коллоидные частицы в золе несут одноименные заряды и поэтому от­талкиваются одна от другой, уве­личивая тем самым *устойчивость кол­лоидной дисперсии*. В процессе обра­зования коллоидной системы частицы приобретают электрический заряд в результате адсорбции ими ионов под действием статического электричества или путем ионизации самих кол­лоидных частиц. В зависимости от заряда иона, адсорбирующегося на поверхности коллоидной частицы, эта частица приобретает тот или иной заряд. Адсорбция ионов на поверх­ности частицы может ослабляться или усиливаться под действием ста­тического электричества, в резуль­тате чего за ряд может даже изме­нить свой знак. Большие коллоид­ные частицы, такие, как молекул белков, способны ионизироваться; в этом случае заряд частиц, зависит от природы дисперсионной среды. Знак заряда коллоидных частиц можно определить экспериментально, помес­тив коллоидный раствор в U-образ­ную трубку с двумя электродами. При пропускании электрического тока отрицательно заряженные час­тицы мигрируют к аноду, а поло­жительно заряженные - к катоду. Этот процесс носит название электрофо­реза. При помощи электрофореза можно разделять смеси коллоидов, частицы которых несут различные заряды. Таким образом можно раз­делять и изучать белки в: плазме крови

*Адсорбция*. Ад­сорбция коллоидами ионов на своей поверхности, и влияние электрического заряда этих ионов на коллоидные частицы, является специфическим свойством коллоидных систем; этот процесс имеет множество практиче­ских применений. Силикагель служит прекрасным адсорбентом для различных веществ, особенно для водяного пара. Сили­кагель получают обезвоживанием же­леобразной кремниевой кислоты. По­ристый сухой гель напоминает медо­вые соты с множеством тонких отвер­стий. В лабораторной и промышлен­ной практике силикагель находит широкое применение в качестве осу­шающего агента. После использова­ния его можно снова активировать нагреванием в печи для удаления адсорбированного водяного пара. Древесный уголь применяют в про­тивогазах для удержания отравляю­щих газов, а также в виде таблеток при лечении несварения желудка и в качестве противоядия для оказа­ния первой помощи при отравле­ниях. В некоторых городах древес­ный уголь используют для удаления газов и устранения не приятных за­пахов при обработке питьевой воды.

В химической лаборатории порошко­образный древесный уголь приме­няется для удаления окрашенных примесей из соединений, которые подлежат выделению и очистке. Для этой же цели химики часто приме­няют колонки из адсорбента, напри­мер Аl2О3; пропуская окрашенные вещества через такую колонку, доби­ваются разделения их, поскольку каждое из них адсорбируется в отдельном участке колонки. Этот процесс положен в основу хромато­графического анализа.

*Диализ*. Вещества, которые рас­творяются с образованием истинных растворов, часто называют кристал­лоидами в отличие от коллоидов. Кристаллоиды легко проходят через мембраны, задерживающие коллоид­ные частицы. Вообще говоря, эти мембраны можно рассматривать как молекулярные сита с отверстиями определенной величины. Если вещество, диффун­дирующее сквозь мембрану, имеет частицы меньшего размера, чем от­верстия, как это имеет место в слу­чае кристаллоидов, оно легко про­ходит; но коллоидные частицы мем­браной задерживаются. Если рас­твор, содержащий как коллоиды, так и кристаллоиды, поместить в пергаментный мешочек и подвесить последний в сосуде с дистиллиро­ванной водой, то кристаллоиды пройдут через мембрану в дистил­лированную воду, а коллоиды оста­нутся в мешочке. Такая мембрана называется *диализирующей*, а про­цесс разделения кристаллоидов и коллоидов носит название *диализа*. Приме­ром кристаллоида служит хло­рид натрия, а коллоида - крахмал. Большинство мембран животного происхождения можно рассматри­вать как диализирующие мембраны. В человеческом теле процесс всасы­вания переваренной пищи осуще­ствляется через слизистые мембраны стенок кишок. Пока пища находится в коллоидном состоянии, она не может проходить через мембрану, но при переваривании пища пре­вращается в кристаллоиды, и тогда малые органические частицы уже­ могут проходить через стенки кишок в кровь.

От прохождения веществ через мембраны зависит множество­ других процессов в животном орга­низме, как-то: дыхание, распреде­ление питательных веществ, пере­носимых кровью, и выделение про­дуктов жизнедеятельности, образо­вание мочи в почках, а также содер­жание жидкости в тканях.

***Гели***. Если добавить горячей воды к некоторым веществам, таким, как желатина или агар, последние легко образуют коллоидные растворы. При охлаждении происходит образование полутвердых систем, называемых ге­лями. В процессе образования гелей коллоидные частицы адсорбируют на своей поверхности молекулы воды и превращаются в тонкие нити, создающие сетчатую структуру. Вода при этом попадает в пустоты между нитями, в результате чего полу­чается студнеобразная структура. Та­кую структуру геля легко разру­шить разрезанием или сильным встря­хиванием, после чего образует­ся сиропообразный раствор. При вы­текании крови из небольшого пореза образуется кровяной сгусток, пред­ставляющий собой типичный гель. Через короткий промежуток време­ни из сгустка начинает выделяться желтоватая жидкость - сыворотка. Это явление называется *синерезисом* и применяется для отделения сыво­ротки от кровяных клеток при кли­ническом анализе крови. В каче­стве хорошо известных примеров ге­лей можно привести фруктовые ва­ренья и желе.

***Аэрозоли***. В последние годы зна­чительно возросло количество пре­паратов, приготовленных в виде аэрозолей. Твердые вещества и жид­кости диспергируют в воздухе или газе; в случае необходимости их разбрызгивают при помощи специ­альных распылительных устройств различных типов. Аэрозоли приобре­ли столь широкое применение, что буквально нет ни одной отрасли промышленности, занимающейся про­изводством косметических препара­тов, инсектицидов, красок, поли­тур, моющих средств, смазочных ма­сел и химикатов, которая не выпус­кала бы часть своей продукции в ви­де аэрозолей.

***Эмульсии***. Если две несмешиваю­щиеся между собой жидкости, на­пример масло и воду, встряхивать вместе, то они образуют напоми­нающий молоко раствор, называе­мый эмульсией. В такой эмульсии маленькие шарики масла в течение некоторого времени находятся в виде взвеси в воде, а затем жидкости снова разделяются. Такого рода сме­си называются временными эмуль­сиями. Примерами постоянных эмуль­сий могут служить молоко и слив­ки. Если к временной эмульсии прибавить коллоид определенного типа, он создаст оболочку вокруг шариков жира или масла и предот­вратит их объединение, стабилизи­руя тем самым эмульсию. Коллоиды, оказывающие такое действие, назы­ваются эмульгаторами. Молоко пред­ставляет собой эмульсию масла вводе с добавкой казеина в качестве эмульгатора. Майонез - это эмуль­сия масел и уксуса, к которой в качестве эмульгатора добавляется коллоид яичного желтка. *Эмульга­тор* - защитный коллоид, т. е. такой коллоид, который стабилизирует дру­гую коллоидную дисперсию. Мыло или другое моющее средство играет роль защитных коллоидов, способ­ствующих образованию постоянной эмульсии из масла и воды. Прак­тическим примером действия защит­ного коллоида является применение мыл и моющих средств в водных растворах при очистке масляных или жирных поверхностей. Мыла и мою­щие средства служат связующим звеном между водой и маслом и дают воде возможность смывать масло с очищаемой поверхности.

Знание коллоидной химии важно, как для химии, так и для физиоло­гии, поскольку дает возможность понять природу и действие таких веществ, как жиры, масла, моющие средства, крахмал, краски, лаки, резина, текстильные изделия, кожа, сливки, молоко, многие фармацев­тические препараты. Процессы вар­ки пищи, окраски тканей или очист­ки воды в той или иной мере осно­ваны на законах, изучаемых кол­.лоидной химией. В тех случаях, когда коллоиды диспергированы в воздухе в виде дыма или в загряз­ненных пылью газах химических производств, для их осаждения часто пользуются высоким электри­ческим напряжением. Степень влияния коллоидов на физиологические процессы трудно пе­реоценить. Ткани тела человека представляют собой коллоиды; по­этому многие реакции в них проте­кают с участием процессов, описы­ваемых коллоидной химией. Так, например, переваривание пищи вна­чале представляет собой коллоид­ный процесс, в котором пища обра­зует коллоидный раствор, а затем превращается в небольшие молеку­лы. Сжатие мышечных тканей вовремя движения тела связано с кол­лоидными явлениями. С коллоидны­ми процессами связаны часто также такие явления, как головные боли и некоторые другие заболевания организма.