

Л-7. Гетерогенные системы - II

1. Поверхностные явления

1.1. Типы поверхностных явлений

1.2. Описание и оценка поверхностных явлений

2. Электрохимические системы

3. Электрохимические явления

Литература

- 1. Мушкамбаров, Н.Н. Физическая и коллоидная химия: учебник для медицинских вузов (с задачами и решениями). – М.: ООО "Медицинское информационное агентство", 2008. – 295 с.**
- 2. Семиохин, И.А. Физическая химия: учебник. — М.: МГУ, 2001. — 272 с.**
- 3. Родин, В.В. Основы физической, коллоидной и биологической химии: курс лекций / Ставропольский ГАУ. – Ставрополь: Агрус, 2009. – 124 с.**
- 4. Евстратова, К.И. Физическая и коллоидная химия: учебник для фарм. вузов и факультетов /К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова. – М.: В. шк., 1990. — 487 с.**

1. Поверхностные явления

1.1. Типы поверхностных явлений

- 1. Поверхностное натяжение**
- 2. Поверхностные плёнки**
- 3. Расклинивающее давление (Дерябин)**
- 4. Смачивание поверхности, капиллярное давление**
- 5. Адгезия, когезия, окклюзия**
- 6. Сорбция-десорбция, хемосорбция**
- 7. Коррозия электрохимическая и химическая**
- 8. Электрооптические эффекты**
- 9. Катализ гетерогенный**

3.1. Типы поверхностных явлений

3.1.1. Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение является следствием существования внутреннего давления — силы, втягивающей молекулы внутрь жидкости и направленной перпендикулярно поверхности. Внутреннее давление тем выше, чем полярней вещество, так как причиной его является действие молекулярных сил. Например, внутреннее давление воды составляет 14 800 атм, а бензола — только 3800 атм. Огромные значения внутреннего давления объясняют, почему жидкости мало-сжимаемы под действием внешних давлений, обычно применяемых на практике.

Под влиянием поверхностного натяжения жидкость при отсутствии внешних сил всегда стремится принять форму шара, так как поверхность шара — это наименьшая поверхность, ограничивающая объем, и, следовательно, поверхностная энергия системы при этом будет минимальной.

1.1. Типы поверхностных явлений

1.1.1. Поверхностное натяжение

Таблица V, I. Поверхностное натяжение некоторых веществ в жидком состоянии на границе с воздухом или паром (по И. И. Жукову)

Жидкость	Температура измерения, °C	σ , эрг/см ²	Жидкость	Температура измерения, °C	σ , эрг/см ²
Ртуть	20	485	Гексан	20	18,5
Вода	20	72,75	Золото	1200	1120
Глицерин	20	66,0	Олово	900	510
Этиленгликоль	20	46,7	Хлорид натрия	811	113
Аннлин	20	42,9	Кислород	—198	17
Бензол	20	28,9	Водород	—252	2
Хлорформ	20	27,1	Гелий	—270	0,24
Этиловый спирт	20	21,6			

1.1. Типы поверхностных явлений

1.1.1. Поверхностное натяжение

Таблица V, 2. Поверхностное натяжение на границе взаимно насыщенных жидкостей (жидкость—вода) и на границе этих жидкостей с воздухом (по И. И. Жукову)

Жидкость	Температура измерения, °C	σ на границе с воздухом, эрг/см ²		σ на границе жидкость — вода, эрг/см ²	
		водный слой	слой органической жидкости	вычисленное значение	экспериментальное значение
Бензол	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Анилин	26	46,4	42,2	4,2	4,8
Хлороформ	18	59,8	26,4	33,4	33,8
Четыреххлористый углерод	17	70,2	26,7	43,5	43,8
Амилловый спирт	18	26,3	21,5	4,8	4,8
Крезол	18	37,8	34,3	3,5	3,9

1.1. Типы поверхностных явлений

1.1.1. Поверхностное натяжение

Таблица V, 3. Поверхностное натяжение некоторых кристаллов
(по И. И. Жукову)

Кристаллы	Температура измерения, °C	σ , эрг/см ²
CaF ₂	30	2500
SrSO ₄	30	1400
BaSO ₄	25	1250
PbF ₂	25	900
AgCrO ₄	26	575
CaSO ₄ · 2H ₂ O	30	270
PbI ₂	30	130

1.1. Типы поверхностных явлений

1.1.1. Поверхностное натяжение. ПАВ

Все растворимые вещества по их способности адсорбироваться на границе жидкость — воздух можно разделить на две группы: поверхностно-активные вещества и поверхностно-инактивные вещества.

Поверхностно-активными веществами относительно воды являются многие органические соединения, а именно жирные кислоты с достаточно большим углеводородным радикалом, соли этих жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины. Ха-

Поверхностно-инактивными веществами в отношении воды являются все неорганические электролиты — кислоты, щелочи, соли.

1.1. Типы поверхностных явлений

1.1.1. Поверхностное натяжение. ПАВ

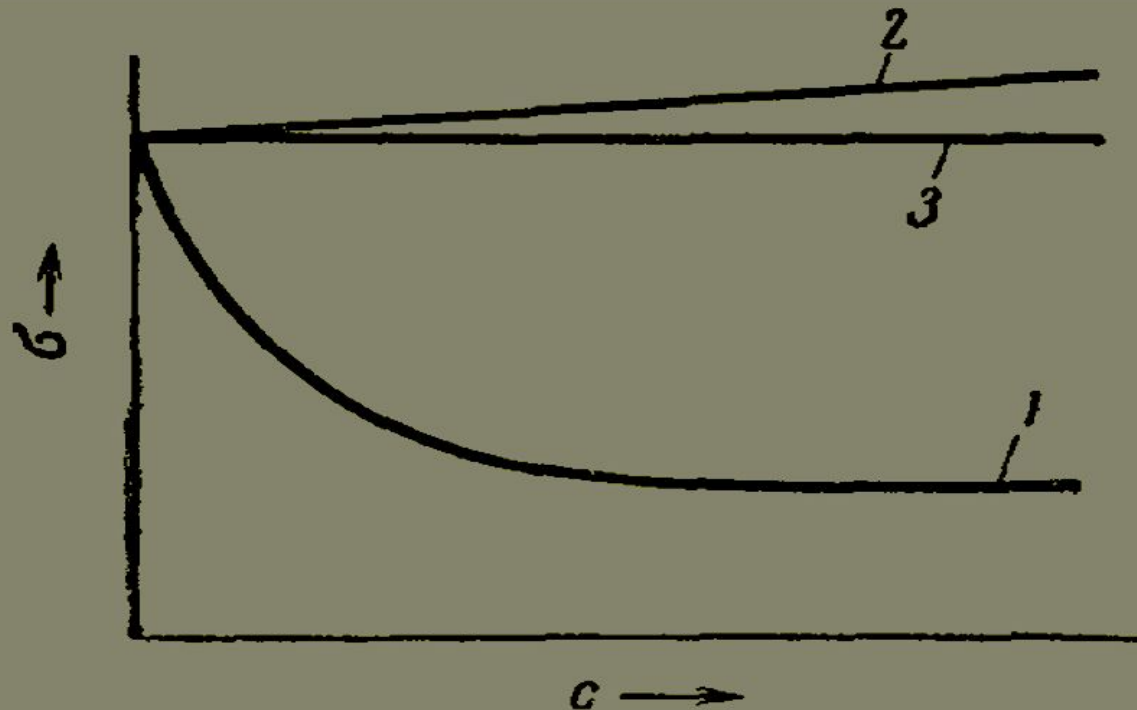


Рис. V, 1. Зависимость поверхностного натяжения σ от концентрации раствора:

1 — изотерма для поверхностно-активного вещества, 2 — то же для поверхностно-инактивного вещества; 3 — то же для вещества, не влияющего на поверхностное натяжение растворителя.

1.1.1. Поверхностное натяжение. ПАВ

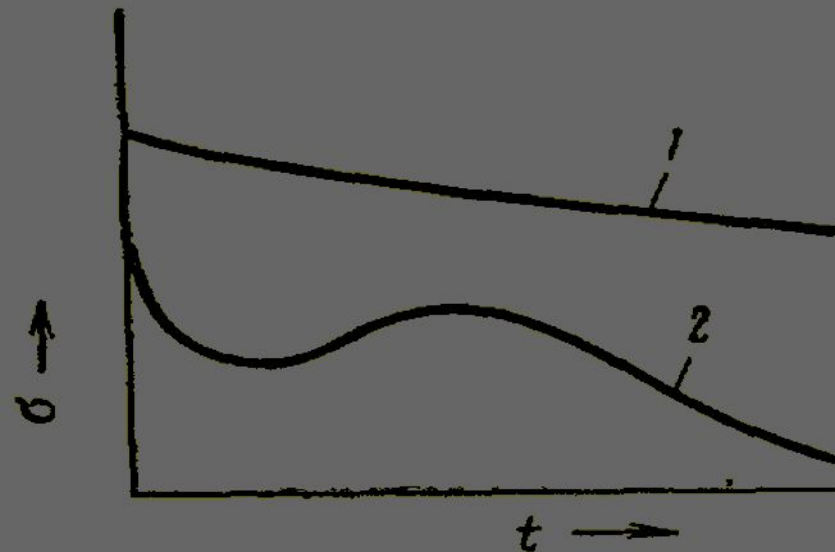


Рис. V, 2. Зависимость поверхностного натяжения σ от температуры: 1—индивидуальная жидкость; 2—раствор поверхностно-активного вещества.

Монослоем называют поверхностную пленку из одного слоя молекул ПАВ, образующуюся на границе раздела водного раствора ПАВ с воздухом, органической жидкостью или твердой поверхностью.

1.1. Типы поверхностных явлений

1.1.2. Адсорбция

Уравнение адсорбции Гиббса (1876 г.)

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

Поверхностная активность

G

$$G = - \frac{d\sigma}{dc} = RT \frac{\Gamma}{c}$$

эрг · см / моль.

1.1. Типы поверхностных явлений

1.1.2. Адсорбция

Уравнение адсорбции Шишковского (1908 г.)

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \left(\frac{c}{A} + 1 \right)$$

где B — константа, мало зависящая от природы поверхностно-активного вещества и равная 0,2 при температуре $\sim 20^\circ\text{C}$; $1/A$ — константа, называемая *удельной капиллярной постоянной*, характерная для каждого поверхностно-активного вещества

Уравнение адсорбции Ленгмюра (1917 г.)

$$a = a_{\text{макс}} k c / (1 + k c)$$

$$k = 1/A$$

1.1. Типы поверхностных явлений

1.1.3. Смачивание. Растекание. Когеzia

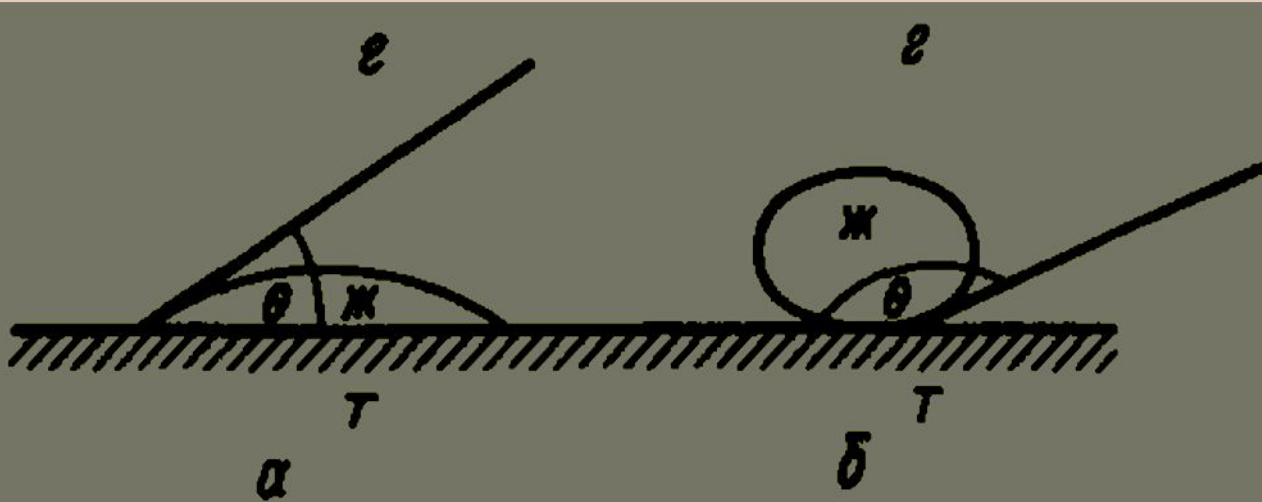


Рис. 19.8. Краевые углы смачивания:

а — смачивающая жидкость; б — не-
смачивающая жидкость

Угол между каплей и поверхностью служит
количественной мерой процесса смачивания

1.1. Типы поверхностных явлений

1.1.3. Смачивание. Растекание. Когезия



Угол между каплей и поверхностью служит количественной мерой процесса смачивания

1.1. Типы поверхностных явлений

1.1.3. Смачивание. Растекание. Когезия

Общая закономерность в процессах смачивания проявляется в том, что чем выше полярность жидкости, тем слабее ее смачивающие свойства: высокополярная ртуть смачивает только некоторые металлы, вода смачивает поверхности многих полярных веществ, органические жидкости (спирты, бензол, гексан) смачивают практически любую поверхность.

Уравнение Юнга (м – масло, в – вода)

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{ТМ}} - \sigma_{\text{ТВ}}}{\sigma_{\text{ВМ}}}$$

1.1.3. Смачивание. Растекание. Когезия

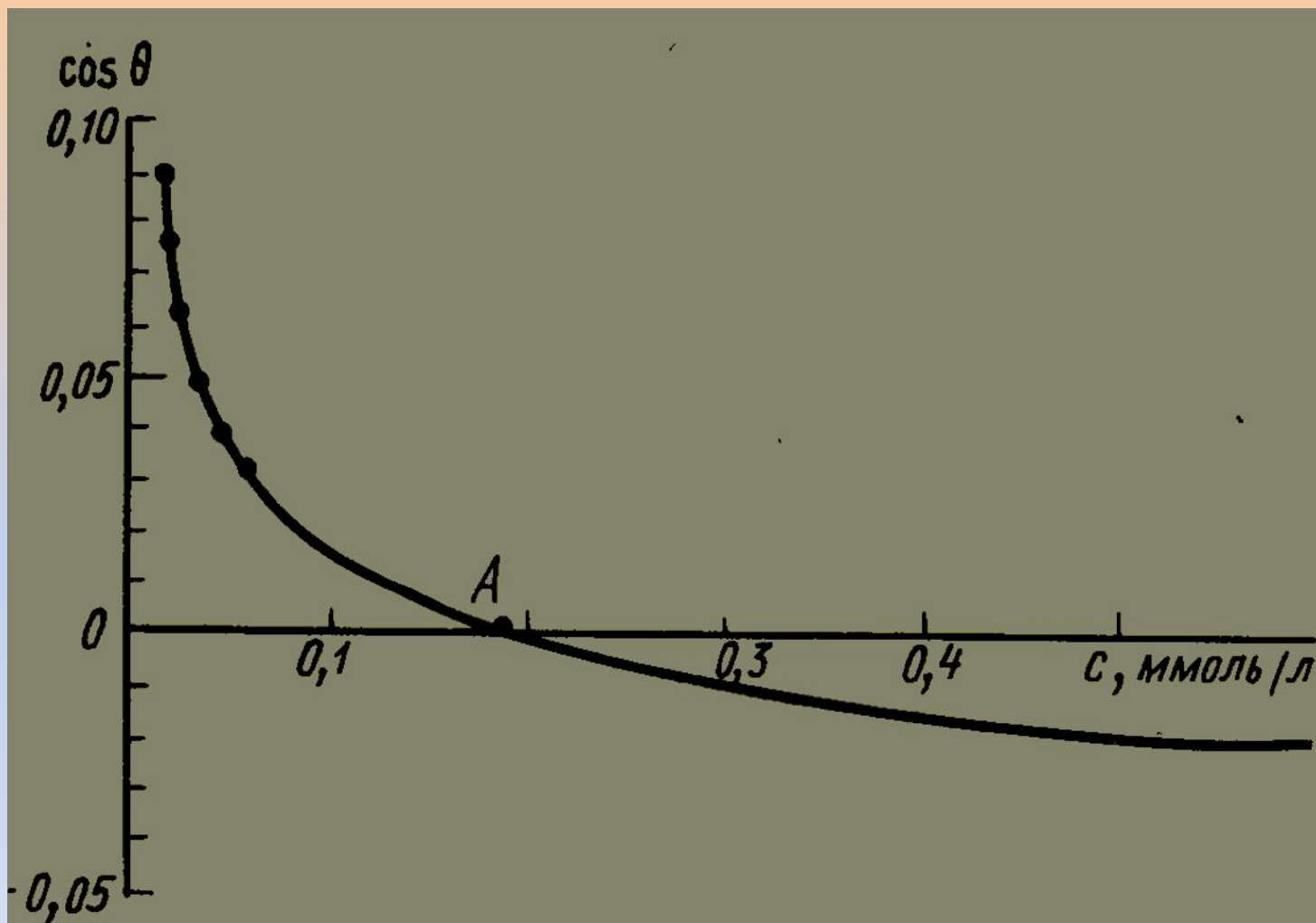


Рис. 19.11. Изотерма смачивания поверхности стекла растворами ПАВ (додецилметиламмонийбромида) разных концентраций

1. Поверхностные явления

1.1.3. Смачивание. Растекание. Когезия

Растекание. При нанесении на поверхность воды капли нерастворимой в ней жидкости в одних случаях происходит растекание капли, в других оно отсутствует. Явление растекания обусловливается поверхностным натяжением на трех поверхностях раздела: вода — воздух ($\sigma_{вг}$), вода — капля ($\sigma_{вм}$) и капля — воздух ($\sigma_{мг}$).

Когезия и адгезия. Явления смачивания и растекания тесно связаны с действием сил когезии и адгезии.

Когезией называют сцепление однородных молекул, атомов или ионов, которое включает все виды межмолекулярного и межатомного притяжения, внутри одной фазы.

Адгезия (прилипание) — это молекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких фаз. Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ за счет действия физических или химических межмолекулярных сил.

1.1.4. Сорбция. Адсорбция

Процессы поглощения газов или растворенных веществ твердыми материалами или жидкостями могут протекать по разным механизмам и носят общее название сорбции.

Вещества-поглотители называют сорбентами, поглощаемые газы или растворенные вещества — сорбатами или сорбтивами.

Различают четыре основных сорбционных процесса: абсорбцию, адсорбцию, капиллярную конденсацию, хемосорбцию.

Абсорбцией называют поглощение газа или пара всем объемом твердого вещества или жидкости.

Адсорбцией называют самопроизвольное концентрирование на твердой или жидкой поверхности раздела фаз вещества с меньшим поверхностным натяжением.

Капиллярная конденсация представляет собой процесс сжижения пара в порах твердого сорбента. Пар может конденсироваться лишь при температуре ниже критической. Если образующаяся

Хемосорбция — это процесс адсорбции, который протекает под действием сил основных валентностей, поэтому ее относят к химической адсорбции.

2. Электрохимические системы

Электрохимия — раздел физической химии, в котором изучаются физико-химические свойства ионных систем (растворов, расплавов или твердых электролитов), а также явления, возникающие на границе двух фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов). В двухфазной электрохимической системе одна из фаз — чаще всего металл или полупроводник, другая — раствор или расплав электролита. В этом случае электрохимию определяют как науку, изучающую взаимодействие зарядов металла или полупроводника с ионами и молекулами раствора или расплава. Если система неравновесна, такое взаимодействие сопровождается возникновением в цепи, содержащей фазы, электрического тока. Учитывая это, дают еще более узкое определение электрохимии как науки, изучающей физико-химические процессы, сопровождающиеся появлением электрического тока или происходящие под действием на химические соединения электрического тока.

2. Электрохимические системы

Предмет - взаимодействия ионов с электродами (электродные процессы).

К ним относятся *электролиз и генерация ЭДС в гальванических элементах.*

Система из двух электродов в растворе электролита способна производить электрическую работу, т.е. служит источником электрической энергии.

Эти системы называются электрохимическими цепями. Цепи используются на практике для получения электрического тока и называются гальваническими элементами.

Разность потенциалов между электродами зависит от условий (ЭДС). Она максимальна при равновесных условиях работы цепи, т.е. когда внешнее сопротивление бесконечно велико, а ток в цепи — бесконечно мал.

2. Электрохимические системы

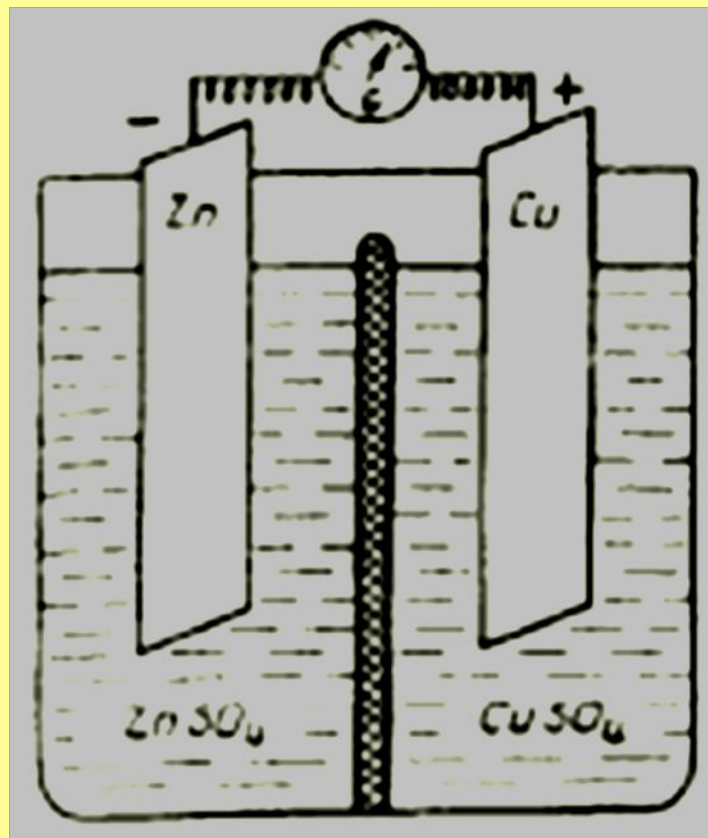
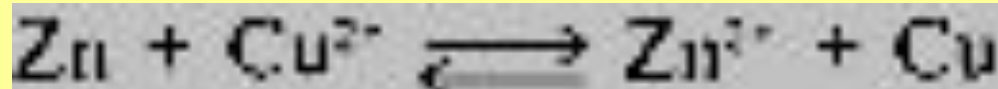
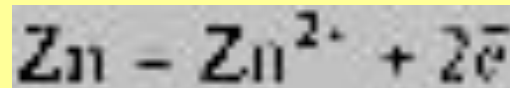


Схема электрохимической цепи (элемента Якоби—Даниэля)

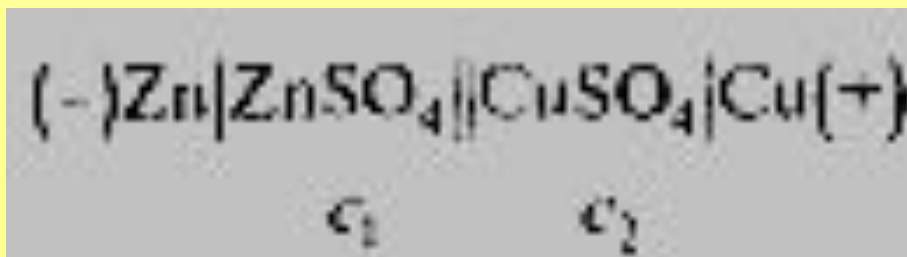
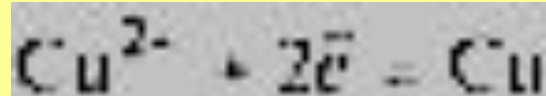
В основе работы элемента лежит химическая реакция вытеснения цинком меди из раствора сульфата меди:



На аноде:



На катоде:



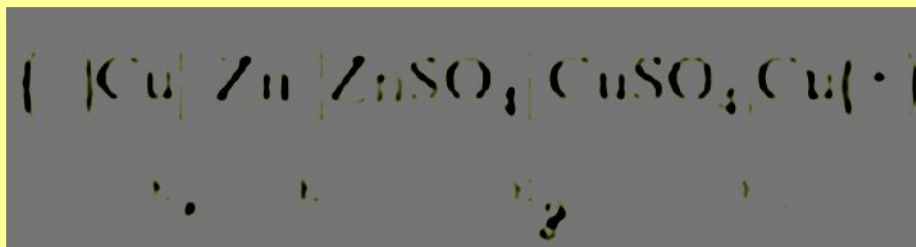
В химических цепях на отрицательном электроде (аноде) происходит окисление, а на положительном (катоде) — восстановление

2. Электрохимические системы

Если активности (концентрации) растворов электролитов, в которые опущены электроды, равны 1, то ЭДС такой электрохимической цепи называется стандартной и обозначается буквой E^0 .

Для элемента Якоби — Даниэля при 25°C $E^0 = 1,10 \text{ В}$.

На границах раздела между фазами в цепи существуют разности (скачки) потенциалов, именно:



$$E = \varphi_{\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}} + \varphi_2 + \varphi_1$$

ЭДС электрохимической цепи равна алгебраической сумме существующих скачков потенциала.

2. Электрохимические системы

e_+ и e_- — разности потенциалов между электродами и растворами (электродные потенциалы Нернста);

e_k — контактная разность потенциалов на границе цинк//медная проволока, соединяющая его с цепью.

e_g — диффузионный потенциал из-за разности в подвижностях ионов Zn^{2+} и Si^{2+} на границе двух растворов ($\lambda(Zn^{2+}) = 52,8$ и $\lambda(Si^{2+}) = 56,6$ см²/Ом·моль(экв.) при равной концентрации растворов).

В самом общем случае, когда соприкасаются растворы различных электролитов и разной концентрации, диффузионные потенциалы обусловлены и разностью в подвижностях ионов, и градиентом концентрации.

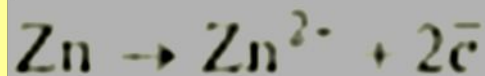
Электрохимическая цепь Якоби — Даниэля обратима, поскольку процессы в ней могут полностью обратиться в противоположном направлении при приложении к ней противоположно направленной ЭДС, превышающей ЭДС цепи хотя бы на бесконечно малую величину.

2. Электрохимические системы

Элемент Вольта как необратимая ЭХ-цепь: $(-)\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}(+)$,



В нём при работе на аноде происходит процесс окисления цинка:



и на катоде — процесс восстановления ионов водорода:



При смене направления ЭДС на электродах происходят иные процессы. На отрицательном электроде, который теперь (при электролизе) будет уже катодом, пойдёт реакция восстановления водорода: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$, а на положительном электроде (аноде при электролизе) будет растворяться (и окисляться) медь: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$

2. Электрохимические системы

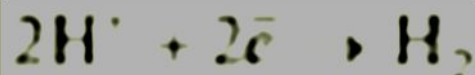
Элемент Вольта как необратимая ЭХ-цепь: $(-)\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}(+)$,



В нём при работе на аноде происходит процесс окисления цинка:



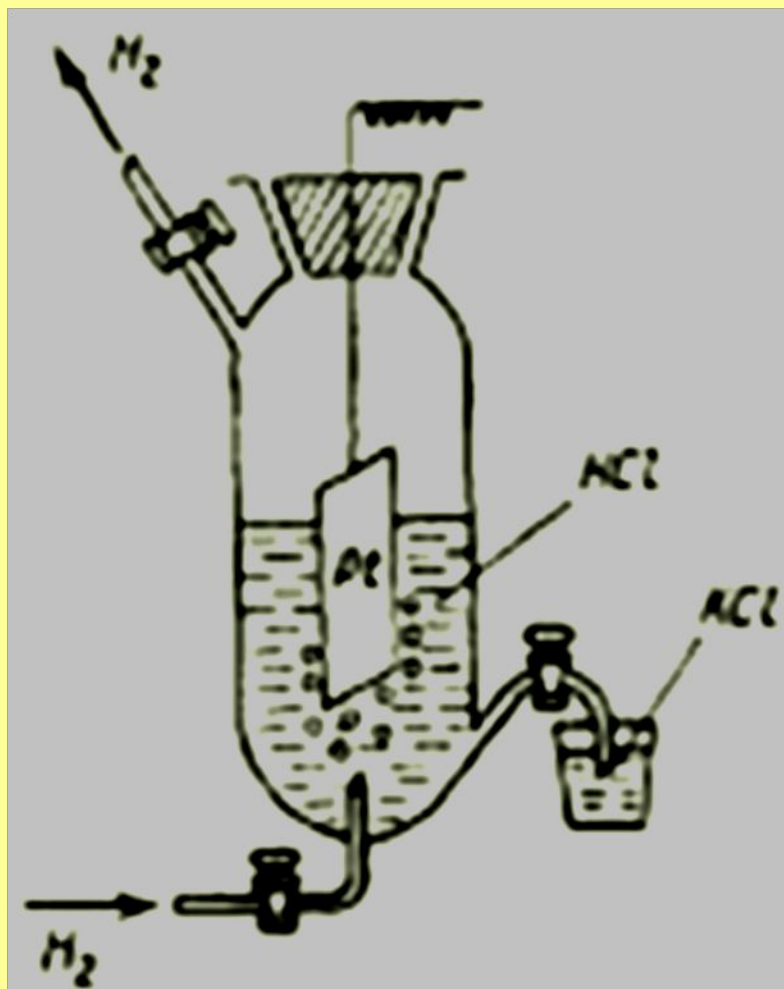
и на катоде — процесс восстановления ионов водорода:



При смене направления ЭДС на электродах происходят иные процессы. На отрицательном электроде, который теперь (при электролизе) будет уже катодом, пойдёт реакция восстановления водорода: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$, а на положительном электроде (аноде при электролизе) будет растворяться (и окисляться) медь: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$

2. Электрохимические системы

Электрод как ЭХ-система



Электродный потенциал любого электрода включает и фазу раствора (электрод есть полу-элемент), - его потенциал соотносится со стандартным водородным полу-элементом.

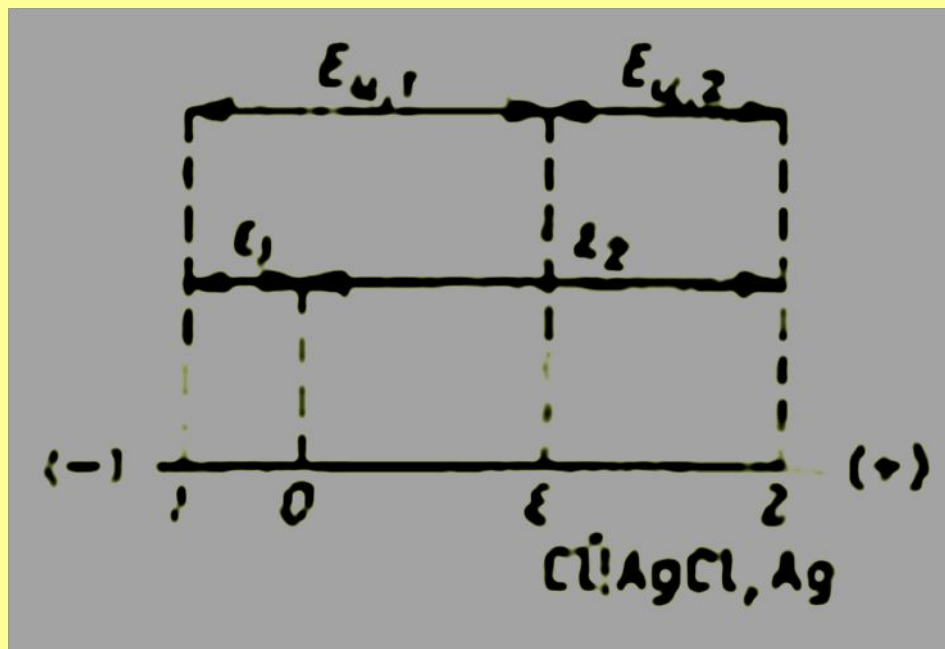
Ему присваивают знак, одинаковый со знаком его заряда по отношению к стандартному водородному электроду.

Общий вид
водородного
электрода

2. Электрохимические системы

Электрод как ЭХ-система

Вспомогательные электроды как электроды сравнения: водородный, хлорсеребряный, каломельный и некоторые другие электроды.



$$E_{u,1} = E_{Cl^- | AgCl, Ag} - E_1$$

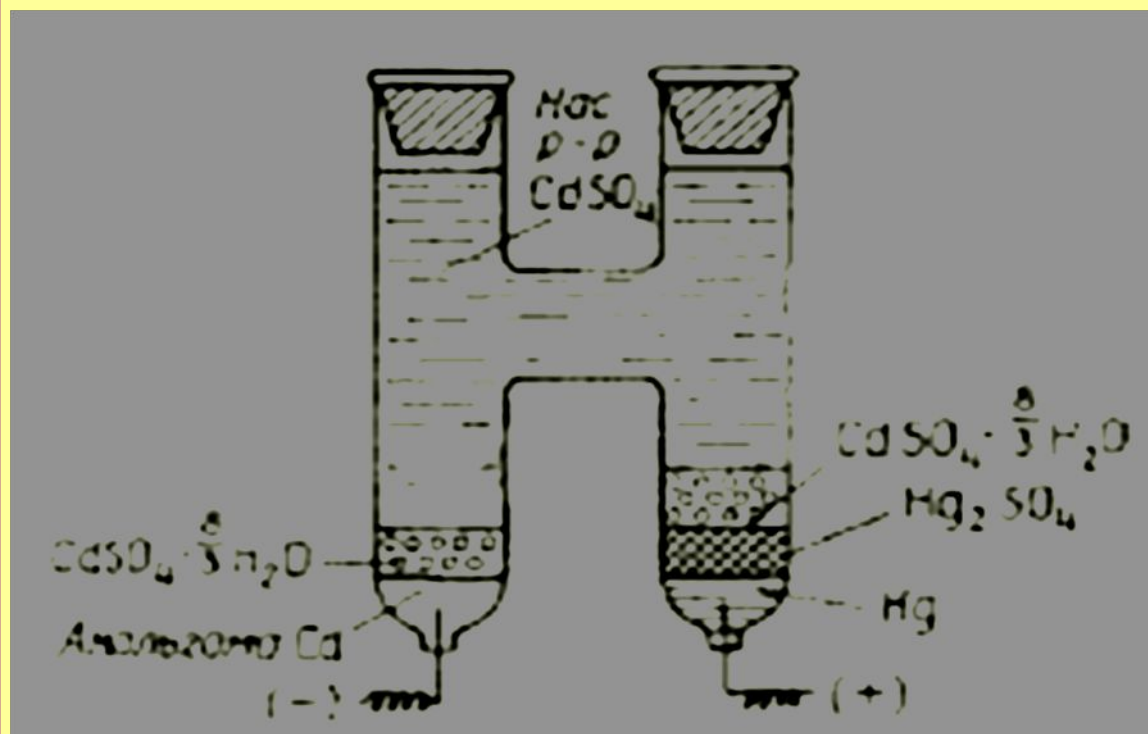
$$E_{u,2} = E_2 - E_{Cl^- | AgCl, Ag}$$

Схема пересчёта потенциала
некоторого электрода

2. Электрохимические системы

Электрод как ЭХ-система

Нормальный элемент Вестона



При 20°C ЭДС
 $E = 1,01830 \text{ В}$,
А при 25°C
 $E = 1,01807 \text{ В}$

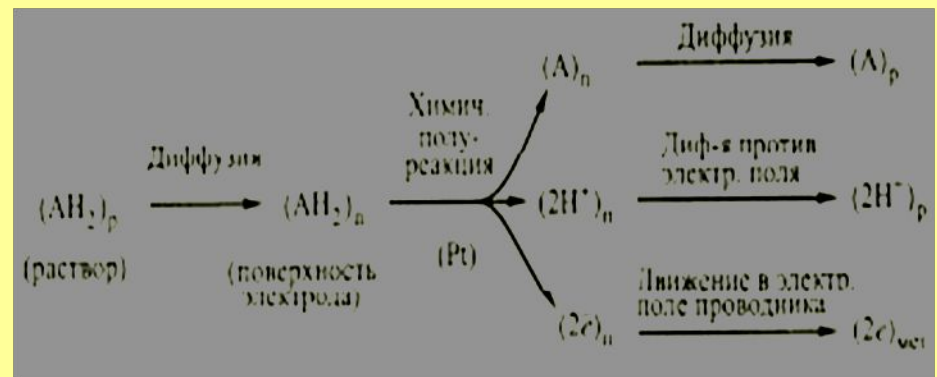
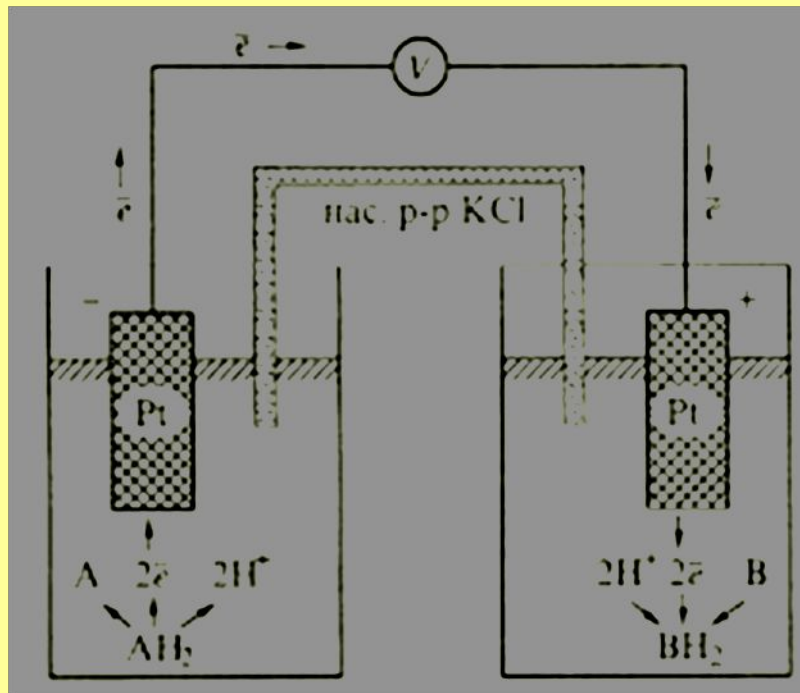


3. Электрохимические явления

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

В гетерогенной реакции различают не менее трёх стадий:

- I. перенос реагирующих веществ к поверхности раздела фаз,
- II. собственно реакция,
- III. отвод продуктов реакции от поверхности.



Результирующая скорость гетерогенной реакции определяется самой медленной стадией.

Чаще всего такой стадией является диффузия.

3. Электрохимические явления

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Если к какому-либо электроду, например к серебряному в растворе AgNO_3 с концентрацией C° (в объёме), приложить небольшую разность потенциалов, то электродный потенциал, вычисленный по уравнению Нернста — Тюринга,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c^\circ$$

уменьшится до значения

$$E' = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c^{(1)}$$

Разность потенциалов называется перенапряжением (поляризацией).

$$E' - E = \Delta E = \eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c^{(1)}}{c^\circ}$$

Она обусловлена различными причинами замедления электрохимического процесса выделения (или разложения) веществ на электродах.

3. Электрохимические явления

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

$c^{(s)}$ — концентрация ионов серебра в диффузионном слое вблизи поверхности электрода. Она меньше концентрации таких же ионов в объёме вследствие восстановления части ионов серебра на катоде.

В результате этого при прохождении тока у катода возникает градиент концентрации, вызывающий диффузию ионов к поверхности электрода.

В стационарных условиях, когда количество подводимых ионов в единицу времени будет равно количеству ионов, исчезающих в результате реакции, согласно закону Фика получатся:

$$i = zFD \frac{(c - c^{(s)})}{\delta}$$

$$\eta = \Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{i_0 - i}{i_0} \right)$$

3. Электрохимические явления

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз как процесс – это пропускание тока через раствор или расплав электролита, вызывающее химические преобразования веществ на электродах.

Электролиз как явление – это совокупность электрохимических процессов в растворах, на границах электрод-раствор, в электродных полу-элементах.

Ток при электролизе связан с движением любого вида ионов и имеет две составляющие — "электрическую" и "диффузионную":

$$i = i_{эл} + i_{диф}$$

Электрический компонент ионного тока также тесно связан с коэффициентом диффузии.

3. Электрохимические явления

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Уравнение "электрической" составляющей тока с учётом связи подвижности частиц с коэффициентом диффузии (D):

$$i_{эл} = j_{эл}q \underset{(13.37, a)}{=} c v_{эл} z F \underset{(13.37, b)}{=} c u E z F \underset{(22.1)}{=} c \frac{z F D}{RT} E z F = c (z F)^2 \frac{E D}{RT}.$$

$v_{n,i}$ — скорость исчезновения на электроде (в молях эквивалента) ионов i -го вида; q - заряд иона; z - перенос электронов; u - подвижность ионов; E - напряжённость поля между электродами (В/м).

Уравнение "диффузионной" составляющей тока с учётом первого закона Фика (D):

$$i_{диф} = j_{диф}q = -D \frac{\partial c}{\partial x} z F.$$

3. Электрохимические явления

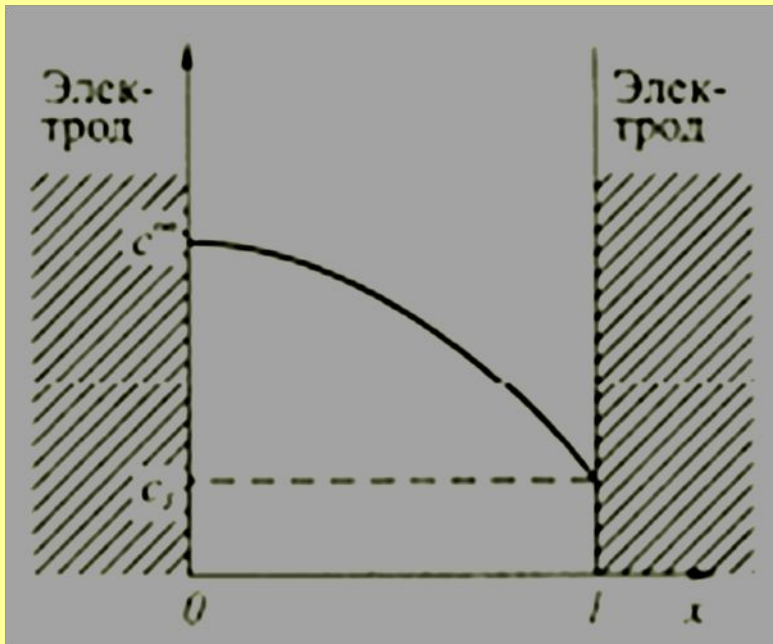
ЭЛЕКТРОЛИЗ

Уравнение стационарного тока:

$$i = Bc - A \frac{\partial c}{\partial x},$$

$$A = DzF \quad B = (zF)^2 ED / (RT)$$

x — это координата в пространстве между электродами



$$c = \frac{i}{B} - \left[\frac{i}{B} - c^\infty \right] e^{\frac{Bx}{A}}$$

$$i = B \frac{c^\infty - c_s e^{-lB/A}}{1 - e^{-lB/A}}$$

3. Электрохимические явления

Уравнения стационарного электролиза:

$$c_s = c_{\infty}$$

$$c_s = \frac{B' c_{\infty}}{k - (k - B') e^{-lB/A}}$$

I. Если реакция на электроде является достаточно быстрой (по сравнению с "электрическим" компонентом тока), то есть если $k > B'$, то у поверхности электрода – дефицит реагирующих ионов: $c_s < c_{\infty}$.

II. И наоборот: если реакция идёт медленнее, чем перемещение ионов ($k < B'$), то ионы накапливаются у электрода: $c_s > c_{\infty}$.

"Диффузионная" составляющая тока, характеризуемая параметром A , в той или иной степени сглаживает разницу между c_s и c_{∞} .

I. Если $k > B'$, то тем больше оказывается c_s (но $c_s < c_{\infty}$).

II. А если $k < B'$, то c_s уменьшается (но $c_s > c_{\infty}$).

3. Электрохимические явления

ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

- скорость реакции определяется потоком приходящих к электроду частиц, где I — общий ток, создаваемый частицами через всю площадь электрода:

$$v = \frac{jS}{V} = \frac{iS}{VzF}, \quad \text{или} \quad v = \frac{I}{VzF}$$

- в стационарных условиях (т.е. при постоянной скорости) количество прореагировавшего вещества равно, где q — количество электричества, перенесённого частицами

$$\Delta n = Vv\Delta t = \frac{\Delta t I}{zF} = \frac{q}{zF}$$

Законы Фарадея
(общий вид)

$$\Delta m = M\Delta n = \frac{Mq}{zF}, \quad \text{или} \quad \boxed{\Delta m = \frac{M_{\text{экв}}q}{F}}$$

3. Электрохимические явления

ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА

1-й закон Фарадея - масса вещества, прореагировавшего при электролизе, пропорциональна количеству электричества, перенесённому этим веществом.

$$\Delta m \sim q,$$

$$K_z = \frac{M_{\text{эв}}}{F}, \text{ откуда } \Delta m = K_z q$$

Электрохимический эквивалент K_z равен такой массе прореагировавшего вещества, которая перенесла заряд в 1 Кл.

2-й закон Фарадея - масса прореагировавшего вещества пропорциональна массе эквивалента этого вещества

$$\Delta m \sim M_{\text{экв}}$$

Порядок восстановления ионов определяется перенапряжением реакции восстановления воды