

ФАКУЛЬТЕТ АГРОТЕХНОЛОГІЙ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ
КАФЕДРА АГРОХІМІЇ, ХІМІЧНИХ ТА ЗАГАЛЬНОБІОЛОГІЧНИХ ДИСЦИПЛІН

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА
ХІМІЯ
НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

КАМ'ЯНЕЦЬ - ПОДІЛЬСЬКИЙ

2017

УДК 541.1(075.8)

Навчальний посібник підготували:

Ямборак Р.С. – кандидат географічних наук, доцент кафедри агрохімії, хімічних та загальнобіологічних дисциплін.

Прохацька Г.І. – магістр хімії, асистент кафедри агрохімії, хімічних та загальнобіологічних дисциплін.

Рецензенти:

Любинський О.І. – доктор сільськогосподарських наук, професор, завідувач кафедри екології природничого факультету Кам'янець-Подільського національного університету ім. І. Огієнка.

Калінін І.В. – доктор біологічних наук, професор, завідувач кафедри хімії Національного педагогічного університету ім. М.П.Драгоманова.

Мозолюк Т.М. – кандидат педагогічних наук, викладач – методист ДВНЗ «Кам'янець-Подільський індустріальний коледж»

Навчальний посібник розглянутий і схвалений на засіданні методичної ради університету (протокол № 6 від _____ 2017р.)

В навчальному посібнику системно викладені теоретичні питання та зібраний довідковий матеріал курсу фізичної та колоїдної хімії. Велика увага приділена вивченню властивостей розчинів гомогенного та гетерогенного складу, їх використання в практиці народного господарства, вивченню дисперсних систем колоїдного стану.

Навчальний посібник рекомендований студентам природничих спеціальностей вишів.

ПЕРЕДМОВА

Навчання в вищих навчальних закладах України передбачає значну модернізацію науково-методичного забезпечення всіх курсів, що викладаються, в тому числі і курсу „Хімія”. При цьому відбувається переорієнтація процесу навчання з лекційно-інформативної форми в індивідуально-диференційовану, що спонукає студента до самоосвіти. Студент повинен вміти вчитися самостійно, творчо, набувати і поступово поглиблювати свої знання.

Високий рівень знань з хімії є теоретичною основою для опанування навчальних дисциплін, необхідних для вивчення загального землеробства, ґрунтознавства, агрохімії, агроекології, зберігання та переробки продукції сільського господарства.

Робочою навчальною програмою дисципліни ”Хімія“ для напряму “Агрономія” передбачено чотири розділи: неорганічна хімія, органічна хімія, аналітична хімія та фізична і колоїдна хімія.

Даний посібник висвітлює теоретичні основи фізичної і колоїдної хімії, а отже, складається із двох частин:

- фізичної хімії, яка вивчає фізичні методи дослідження хімічних явищ і фізичні засоби управління хімічними процесами, що дає можливість зрозуміти роль хімічних перетворень в організмах тварин і рослин, їх вплив на біологічні процеси. В зв'язку з цим, методи фізичної хімії є знаряддям пізнання не лише в хімії, але також в біології і в сільськогосподарських науках;

- колоїдної хімії, яка вивчає поведінку, властивості і будову систем, які містять частинки відносно великих розмірів, що, як правило, не взаємодіють з оточуючим середовищем. Це так звані дійсні колоїдні ліофобні колоїди. Такі колоїди складаються з подрібнених частинок речовини (твердої, рідкої чи газоподібної), розташованих в певному середовищі (твердому, рідкому чи газоподібному). Крім того, колоїдна хімія вивчає розчини високомолекулярних сполук (ліофільні колоїди), що являють собою істинні розчини, але за властивостями більше подібні до колоїдів.

Навчальний матеріал структурований по розділах, що допомагає студентам освоїти мінімально необхідний рівень знань з кожної теми даної дисципліни. Приведені приклади розв'язків типових задач і питання для самостійної роботи сприятимуть кращому засвоєнню матеріалу.

ВСТУП

Історичні етапи розвитку фізичної хімії.

Поняття **фізична хімія** виникло у XVII., а набуло поширення тільки в XVIII ст. У першій половині XVIII ст. з'явилося видання з назвою “Фізична хімія”, де описано фізико – хімічні природні явища. У ньому хімія сприймалася як мистецтво розділяти речовини на складові частини (аналіз) та складати тіла з цих джерел (синтез). Але все це не мало жодного відношення до науки.

Основним завданням вчених на той час було перетворити хімію з мистецтва в науку. Приміром, утвердження фізики як самостійної науки було визначене значною мірою працями І.Ньютона. Становленню ж хімії помітно сприяли роботи Михайла Ломоносова, який наголошував на перспективі корисного взаємозв'язку фізики та хімії: “Обидві науки, - стверджував він, - завдяки взаємній допомозі отримують потужний розвиток, оскільки легше розпізнати приховану природу тіл, об'єднавши фізичні істини з хімічними”.

Термін “фізична хімія” та визначення цієї науки були запропоновані М.Ломоносовим у 1752-1754 рр.: “Фізична хімія є наука, яка на основі положень та дослідів фізики пояснює те, що відбувається у змішаних тілах під час хімічних реакцій”.

Саме М.Ломоносову належить перша програма фізико – хімічних досліджень, центральне місце в якій відводилось кількісним вимірюванням: “Перевірити все, що тільки можна виміряти, зважити та визначити розрахунками”. Щоб зрозуміти це висловлювання М.Ломоносова, треба згадати, що до нього всі хіміко – аналітичні описи явищ піддавалися лише якісному аналізу. Невміння кількісно описати те чи інше явище не давало можливості встановити певні закономірності в хімії. Наприклад, вага речовин вважалася за їх якість і, вона, як і будь – яка якість, мала залежати від температури, тиску тощо. Якісно це підтверджувалося і дослідами, оскільки нагрівання деяких матеріалів спричиняло зменшення (приміром, за рахунок десорбції газів) або підвищення (за рахунок окислення) їх ваги.

З погляду на це стає зрозумілим, чому всі досліди М.Ломоносова в 1752-1756 рр. були спрямовані на “вимірювання міри, ваги та їх пропорцій”. Мине багато часу і Д.Менделєєв скаже: “У природі міра та вага – головна зброя пізнання”. Таким чином, роботи М.Ломоносова та паралельно англійця Д.Блека стверджували основоположний принцип збереження маси речовин у хімічних реакціях. Тоді ж було висловлено думку, що атоми речовин мають досить визначену масу. Це дало можливість Дж.Дальтону в 1803 р. відкрити один з найважливіших законів хімії – закон простих кратних відношень, який

за допомогою уявлень про атоми дав змогу пояснити причину певних відношень елементів у хімічних сполуках. Таким чином сформувалося атомне вчення – хімічна атомістика, яка визначила розвиток хімії до нашого часу.

Фізична хімія як самостійна навчальна дисципліна набула визначення із створенням в Лейпцігському університеті в 1887 р. першої кафедри фізичної хімії на чолі з видатним хіміком В.Оствальдом.

У ХІХ – ХХ ст. фізична хімія працями В.Гіббса, Д.Менделєєва, Я.Вант-Гоффа, В.Оствальда, С.Арреніуса, А.Ле-Шательє, В.Нернста та ін. сформувалася в так звану класичну фізичну хімію, яка включила в себе термохімію, електрохімію, фазові рівноваги, вчення про розчини та хімічну кінетику.

Оновлення класичної фізичної хімії відбулося на початку ХХ ст. На цей час в ній особливо відчувалася нестача чіткої фізично обґрунтованої теорії будови атомів і хімічного зв'язку. Все це вона потім отримала від фізики, яка створила квантову теорію будови атома та утворення хімічного зв'язку. Сучасна фізична хімія включає в себе також вчення про будову атомів та молекул, природу хімічного зв'язку та хімічну кінетику.

Предмет та значення фізичної хімії

Фізична хімія – це наука, яка вивчає зв'язок фізичних та хімічних властивостей речовин, фізичних і хімічних явищ, фізичну та хімічну форми руху матерії. Головне завдання фізичної хімії – полягає у передбаченні можливості перебігу хімічного процесу в різних умовах, вивченню хімічних процесів за допомогою фізичних методів. Вивчення фізичної хімії поглиблює фундаментальні знання основних законів природи, формує матеріалістичний світогляд.

Фізична хімія поділяється на класичну та сучасну. Класична фізична хімія складається з таких розділів:

1. Хімічна термодинаміка – вивчає перетворення енергії в хімічних процесах ґрунтуються на I та II законах термодинаміки, які дають можливість розрахувати кількість тепла, що поглинається або виділяється під час будь-якого процесу; визначити можливість самовільного перебігу процесу в бажаному напрямку; визначити умови рівноваги та напрямок зміщення процесу у разі зміни зовнішніх умов.

2. Учення про розчини розглядає основні властивості та природу, внутрішню структуру розчинів, вивчаються закони, що покладені в основу осмосу та діалізу, буферні системи та механізми їх дії. Вивчаються питання фазових рівноваг одно-, дво-, трикомпонентних систем.

3. Електрохімія – досліджує взаємозв'язок між перетвореннями хімічної енергії в електричну, властивості розчинів електролітів, їх електропровідність, явище електролізу, роботу гальванічних елементів та електрохімічну корозію металів, теорію виникнення електродних та окисно-відновних потенціалів, потенціометрію, електрохімічні методи аналізу.

4. Хімічна кінетика та каталіз – визначають швидкості та механізми хімічних реакцій, а також явища каталізу.

Сучасна фізична хімія доповнена розділами про будову речовини, в яких розглядаються зв'язок між будовою атомів і молекул та їх фізичними та хімічними властивостями, та розділом фотохімії – науки про хімічні реакції під впливом світла.

Знання фізичної і колоїдної хімії має велике значення для розуміння властивостей харчової сировини, технології її переробки, оцінки якості готової продукції, бо використовується у харчовій промисловості сировина є переважно колоїдною або високомолекулярною системою. В технохімконтролі харчових виробництв використовують фізико-хімічні методи аналізу для визначення кислотності і лужності продуктів, вмісту цукру, жиру, вітамінів, білків.

РОЗДІЛ I. АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИН

§ 1. Загальна характеристика основних агрегатних станів

Майже всі речовини в залежності від зовнішніх умов (температури, тиску) можуть перебувати в трьох основних агрегатних станах: газоподібному, рідкому і твердому, хоча є і четвертий – стан плазми, що являє собою суміш позитивно заряджених ядер атомів і електронів, які рухаються з величезною швидкістю.

Кожен агрегатний стан характеризується:

- 1) відстанню між молекулами;
- 2) силами міжмолекулярної взаємодії;
- 3) кінетичною енергією теплового руху молекул.

У **газах** відстані між молекулами дуже великі (в межах 10 А), а тому сили притягання слабкі, і молекули практично весь час перебувають в русі вільного пробігу – звідси і властивості:

- хаотичний рух молекул;
- дуже мала густина;
- вони легко стискаються;
- відсутність форми;

- відсутність власного об'єму;
- добре змішуються в довільних кількостях;
- ізотропія, тобто однакові властивості в різних напрямках об'єму.

В **рідинах** відстані між молекулами невеликі (порядку 2-3 А), отже сили притягання великі. Молекули рідин здійснюють поступальні або коливальні рухи, що визначають такі їх властивості:

- високу текучість, леткість;
- відсутність форми;
- ізотропію;
- наявність об'єму;
- наявність деякої внутрішньої впорядкованості молекул у рідинах (так званий “ближній порядок”);
- рідини практично не стискаються.

Ці та інші властивості наближають рідини до твердих тіл.

У **твердому** стані молекули, атоми, іони фіксовані, тому сили притягання такі великі, що кінетичної енергії не вистачає навіть на зміну свого сусіда по взаємодії, тому твердий стан має такі властивості:

- коливальний рух;
- наявність власної форми;
- наявність об'єму.

§ 2. Газоподібний стан

Гази умовно розділяються на **реальні** та **ідеальні**.

Ідеальні – це гази, в яких силами зчеплення із власним об'ємом молекул газу можна знехтувати. Ідеальний газ – це дуже розріджений газ, його властивості залежать від температури і тиску і не залежать від його природи. При фізичних умовах, наближених до нормальних – температурі, рівній 273 К (0°C), і тиску 101325 Па, або 760 мм. рт. ст. – реальні гази незалежно від їх природи можна вважати ідеальними і застосовувати до них рівняння стану ідеального газу (рівняння Клапейрона - Менделєєва).

Рівняння Клапейрона – Менделєєва для 1 моля газу має вигляд:

$$PV = RT, \quad (1.1)$$

а для **n** молів

$$PV = nRT, \quad (1.2)$$

де: $n = \frac{m}{M}$, m – маса газу, (кг); M – молярна маса газу, (кг/моль);

P – тиск ідеального газу, (Па);

V – об’єм, на який можна стиснути газ, (м^3).

Підставивши замість n в рівняння (1.2) значення $\frac{m}{M}$, одержимо:

$$PV = \frac{m}{M} RT, \quad (1.3)$$

де: R – універсальна газова стала; T – температура в градусах К.

Для ідеального газу діють закони Бойля-Маріота, Шарля, Гей-Люсака, Авогадро. На їх основі був виведений об’єднаний газовий закон, що виражається рівнянням:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \text{const} = R$$

(1.4)

де, R – універсальна газова стала ($8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, або $8,314 \cdot 10^3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$);

$$P_0 = 101325 \text{ Па},$$

$$V_0 = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3,$$

$$T_0 = 273 \text{ К},$$

$$P_0 = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм. рт. ст} = 1 \text{ атм.} = 10^5 \text{ Па}.$$

Стан газу буде ідеальним при низькому тиску і при високій температурі (наприклад, повітря у верхніх шарах атмосфери).

Реальними називають гази, в яких не можна знехтувати силами взаємного притягання між молекулами і об’ємом самих молекул. Реальні гази – це ті гази, які існують в дійсності. При низьких тисках і високих температурах реальні гази описуються законами ідеальних газів. Причини відхилення реальних газів від ідеальних пояснив і описав рівнянням

Ван-дер-Ваальс*, яке є подібним до рівняння Клапейрона – Менделєєва (лише з власними поправками на тиск і об’єм):

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad (1.5)$$

Величина $\left(\frac{a}{V^2} \right)$ відображає сили зчеплення між молекулами реального газу .

a – стала, що залежить від природи газу.

Реальний газ можна стиснути не на весь об’єм V , а лише на різницю $(V - b)$, де b – стала, яка враховує власний об’єм самих молекул.

b – залежить від природи газу.

Значення a і b беруться з таблиць.

Рівняння (1.5) приведенне для 1 моля реального газу. Для n молів воно має вигляд:

$$\left(P + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.6)$$

Реальний газ можна перетворити в рідину. Для цього його треба охолодити до певної температури. Кожен газ має свою температуру, при якій він перетворюється в рідину. Така температура називається *критичною*. Вище критичної, ні при якому тиску газ в рідину не перетвориться.

Критичні температури для:

гелію – 267,9 °С

водню – 239,9 °С

диоксиду Карбону +31,3 °С

Критичним тиском називається тиск, при якому газ переходить в рідину.

Критичним об'ємом називають об'єм 1 моля газу при критичній температурі.

Гази у зрідженому стані широко використовують у народному господарстві. Наприклад, рідкий азот – у медицині, CO₂ – для насичення води при виробництві напоїв, SO₂ – для боротьби з пліснявою при обробці дерев'яної тари.

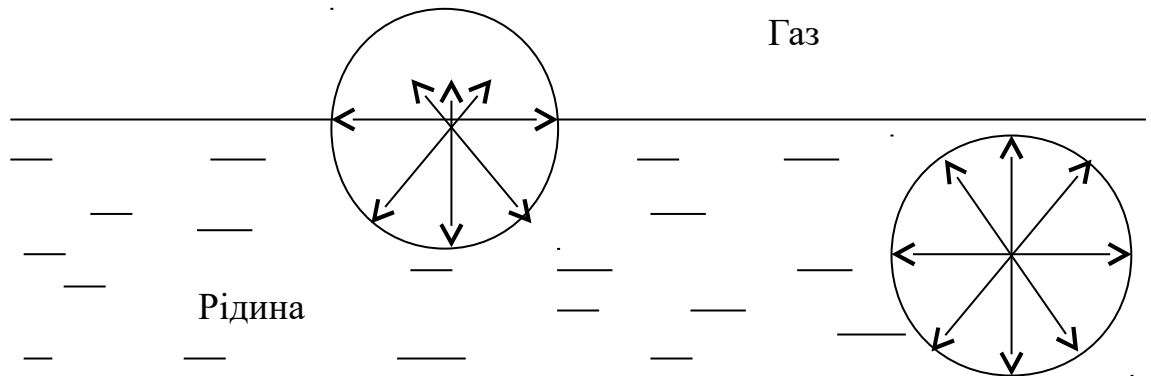
§ 3. Рідкий стан

Рідкий стан є проміжним між газами і твердими тілами. Молекули в рідинах знаходяться в поступальному і коливальному русі, тому вони можуть мати при відповідних умовах впорядковану структуру.

На властивості рідин впливає будова їх молекул, зокрема полярність. В таких молекулах електричні заряди нерівномірно розподілені між атомами, тому в одній частині молекули переважають негативні заряди, а в другій позитивні. Між полярними молекулами можуть виникнути сили притягання в результаті електростатичної взаємодії частин молекул, які мають різні по знаку заряди. При цьому утворюються агрегати, які складаються з двох і більше молекул. Утворення таких молекулярних агрегатів називається **асоціацією**, а рідини в яких існують молекулярні агрегати називаються **асоційованими рідинами**. До них належать вода, ацетон, спирти. Полярність впливає на фізичні властивості рідин: на температуру кипіння, температуру замерзання, поверхневий натяг і т.п.

Поверхневий шар рідини по фізико-хімічних властивостях відрізняється від внутрішніх шарів. На молекули, що знаходяться всередині гомогенної фази рідини, з усіх сторін рівномірно діють сили притягання від сусідніх молекул, якими вони оточені. На взаємодію з ними поверхневі молекули

витрачають весь запас вільної енергії і міжмолекулярна взаємодія між ними повністю зрівноважується.



Так як густина газу менша за густину рідини, то силами притягання поверхневих молекул зі сторони повітря можна знехтувати і рівнодійна всіх сил притягання буде направлена всередину рідини перпендикулярно до її поверхні. Глибинні молекули намагаються втягнути поверхневу молекулу всередину об'єму. Під дією таких сил утворюються краплі – сфери, оскільки внутрішні сили взаємного притягання молекул спонукають рідину набувати такої форми, при якій площа поверхні є мінімальною, а для даного фіксованого об'єму сферична форма має найменшу площу поверхні.

Кожна поверхнева молекула має деякий надлишок вільної енергії, а глибинні молекули такої енергії не мають. Ця надлишкова вільна енергія, якою наділені поверхневі молекули, позначається буквою G і називається *вільною поверхневою енергією*. Вона визначається за формулою:

$$G = \sigma \cdot S \quad \text{і вимірюється в Дж,} \quad (1.7)$$

де σ – поверхневий натяг;

S – площа поверхні рідини.

Поверхнева енергія – це робота, яку необхідно затратити на переміщення молекули з глибинного шару в поверхневий і на розсування молекул поверхневого шару. З формули (1.7), одержуємо:

$$\sigma = \frac{G}{S} \quad (1.8)$$

тобто, **поверхневий натяг** – це робота при оборотному процесі, що витрачається на утворення одиниці площі поверхні і на розрив міжмолекулярних зв'язків. Чим міцніші міжмолекулярні зв'язки в рідині, тим більший її поверхневий натяг. Поверхневий натяг вимірюється в Дж/м² або Н/м.

Поверхневий натяг залежить від:

1. Природи рідини (полярності). Чим більша полярність, тим більший поверхневий натяг. $\sigma_{H_2O} = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Н / м}$

$$\sigma_{C_6H_6} = 28,9 \cdot 10^{-3} \text{ Н / м}$$

2. Температури (чим вища температура, тим слабші сили притягання між молекулами і тим менший поверхневий натяг). При критичній температурі або при температурі абсолютного кипіння поверхневий натяг рівний нулю. В 1980 р. Д.І. Менделєєв зробив висновок, що при деякій температурі σ має бути рівний нулю, тобто вище цієї температури рідкий стан не можливий. Цю температуру він назвав **критичною** або **температурою абсолютного кипіння**.

3. Межі середовищ, на яких визначається поверхневий натяг. Чим менша взаємна розчинність рідин, тим менший поверхневий натяг.

Методи визначення поверхневого натягу

Існують різні методи визначення поверхневого натягу.

1. Найпростіший – **сталагмометричний** метод або метод **підрахування крапель**, де σ визначається за допомогою сталагмометра. Суть його зводиться до підрахування крапель рідини, що витікає з конкретного об'єму сталагмометра. Розрахунок σ ведуть за формулою:

$$1) \quad \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\rho_1 n_2}{\rho_2 n_1} \quad (1.9)$$

σ_1 – невідома величина,

σ_2 – відома, стандартна величина (наприклад, дистильована H_2O).

$$2) \quad \sigma_1 = \sigma_2 \frac{\rho_1 n_2}{\rho_2 n_1} \quad (1.10)$$

ρ_1, ρ_2 – густини,

n_1, n_2 – кількість крапель.

Відраховують число крапель досліджуваної і стандартної рідин n_1 та n_2 і за формулою $\sigma_1 = \sigma_2 \frac{\rho_1 n_2}{\rho_2 n_1}$ знаходять σ .

2. Якщо відома висота підняття досліджуваної рідини в капілярі (h), то поверхневий натяг можна визначити за формулою:

$$\sigma = \frac{r h \rho g}{2}, \quad (1.11)$$

де r – радіус капіляра;

g – прискорення вільного падіння;

ρ – густина розчину.

3. Метод Ребіндера. За допомогою приладу Ребіндера визначають збільшення об'єму, необхідного для продавлювання в рідину бульбашки газу. Розрахунки проводять за формулою:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{h_1}{h_2} \quad (1.12)$$

де, σ_1 і σ_2 – поверхневі натяги досліджуваної і стандартної речовини.
 h_1 і h_2 – відповідні висоти підняття речовин в трубці манометра.

З формули (1.12) визначають поверхневий натяг досліджуваної рідини:

$$\sigma_1 = \sigma_2 \frac{h_1}{h_2} \quad (1.13)$$

Всі ці методи дають можливість визначити σ рідини на межі з повітрям. Поверхневий натяг між рідиною і повітрям більший ніж на межі між двома рідинами, одна з яких малорозчинна в іншій. Кожна чиста рідина має сталі значення σ при сталій температурі.

§ 4. В'язкість рідин

В'язкістю або внутрішнім тертям, називається опір, який виникає всередині рідини при переміщенні з різними швидкостями одних шарів відносно інших, це прояв внутрішнього тертя рідини при її течії. Тертя виникає між окремими шарами рідини. Якщо потік рідини, що тече по трубці, умовно розділити на ряд паралельних, обмежено малих потоків a, b, c, d, f, k, l відстань між якими dx , то виявиться, що кожен потік має свою швидкість, відповідно, $v_a, v_b, v_c, v_d, v_f, v_k, v_l$. Швидкість наступного потоку відрізняється від швидкості попереднього на величину du . Отже, між потоками виникає сила внутрішнє тертя F , що намагається вирівняти швидкості потоків і визначається вона за формулою Ньютона і вимірюються в (Н):

$$F = \eta \frac{du}{dx} S \quad (1.14)$$

де, η – динамічна в'язкість рідини, що залежить від природи, Па·с;

$\frac{du}{dx}$ – градієнт (або перепад) швидкості,

S – площа зіткнення сусідніх шарів рідини, м².

Звідси знаходимо динамічну в'язкість:

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{dx}{du} \quad (1.15)$$

Розмірність в'язкості: Па·с.

В'язкість в 1 Па·с - це в'язкість такої рідини, в якій при градієнті швидкості в 1 м/с на 1м між потоками площею 1 м² виникає сила рівна 1 Н.

В'язкість залежить від:

- природи рідини: $\eta_{\text{вода}} = 1,005 \text{ мПа} \cdot \text{с}$

$\eta_{\text{бензол}} = 0,649 \text{ мПа} \cdot \text{с}$

$$\eta_{\text{глицерин}} = 1490 \text{ мПа} \cdot \text{с}$$

- молекулярної маси;
- температури (зі збільшенням температури в'язкість рідини зменшується).

Величина сили внутрішнього тертя тим більша, чим більша площа кулі і залежить від того, наскільки швидко змінюється швидкість течії рідини при переході від кулі до кулі.

В'язкість є важливою характеристикою в аналізі харчової сировини і продуктів. По в'язкості судять про готовність шоколадної маси при формуванні шоколаду. По в'язкості розраховують витрати електроенергії на перекачування, перемішування рідини.

Для вимірювання в'язкості рідин використовують віскозиметри. Розглянемо методи на яких базується їх робота.

1. Визначення в'язкості за допомогою віскозиметра Оствальда (віскозиметричний метод). За його допомогою визначають час витікання рідини з конкретного об'єму. Визначення засновані на залежності часу витікання від в'язкості рідини: чим більша в'язкість, тим довше рідина витікатиме з даного об'єму віскозиметра. Розрахунки проводять за формулою:

$$\eta = \eta_{H_2O} \cdot \frac{\rho \tau}{\rho_{H_2O} \cdot \tau_{H_2O}}, \quad (1.16)$$

де η , ρ , τ – відносна в'язкість, густина і час витікання досліджуваної рідини відповідно;

η_{H_2O} , ρ_{H_2O} , τ_{H_2O} – відомі наперед величини для води.

2. Капілярний метод базується на вимірюванні часу витікання рідини через капілярну трубку. В'язкість визначають за формулою Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi R^4 P}{8QL}, \quad (1.17)$$

де R – радіус капіляра;

P – перепад тиску в капілярі;

Q – витрата рідини за 1 с;

L – довжина капіляра.

Віскозиметри такого типу застосовуються для вимірювання в'язкості рослинних масел, крові, топленого та кондитерського жиру.

3. Метод падаючої кульки. За цим методом визначається швидкість падіння металічної кульки в рідині, в'язкість якої треба визначити. Для розрахунку використовується формула Стокса:

$$\eta = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9u}g, \quad (1.18)$$

де r – радіус кульки,
 ρ – густина матеріалу кульки,
 ρ_0 – густина досліджуваної рідини,
 g – прискорення вільного падіння,
 u – швидкість падіння кульки.

4. Метод ротаційного віскозиметра Воларовича. Цей метод використовують для густих систем, що мають велику в'язкість. Прилад складається з термостату при температурі 20⁰С, двох циліндрів (зовнішнього і внутрішнього), між якими є щілина, куди заливають досліджувану рідину. Внутрішній циліндр надітий на стержень, який повертається за допомогою шківів. Шків приводиться в обертний рух двома падаючими тягарцями масою m . Чим більша в'язкість залитої в щілину рідини, тим менше обертів зробить внутрішній циліндр (n – число обертів). Розрахунок проводиться за формулою:

$$\eta = k \cdot \frac{m - m_0}{n}, \quad (1.19)$$

де η – в'язкість досліджуваної рідини,
 k – стала віскозиметра, що залежить від радіусів двох циліндрів, їх висоти та ін.,
 m_0 – маса тягарців, що перемагають тертя в підшипниках,
 m – маса тягарців, що обертає внутрішній циліндр.

5. Метод одновісних циліндрів, які рухаються один відносно одного поступово вздовж осі.

6. Метод крутильних коливань. Він полягає в тому, що в потоці рідини занурюється маятник, здатний здійснювати крутильні коливання. Вимірювання проводять за допомогою маятникового віскозиметра.

7. Вібраційний метод. Елементом вимірювання є вібратор, який перебуває в контакті з досліджуваною рідиною і здійснює дуже малі коливання з амплітудою в кілька міліметрів. Активний опір середовища вимірюється за формулою:

$$F_a = \sqrt{2\pi\eta\rho}, \quad (1.20)$$

де η – в'язкість середовища;
 ρ – густина.

§ 5. Твердий стан

Тверді речовини мають відповідну форму і об'єм. Збереження форми є головною відмінністю твердих тіл від рідин і газів. Тверді тіла пластичні і міцні, вони можуть деформуватися. Відстань між молекулами у них мала, а

сила притягання – велика. Молекули здійснюють лише коливальні рухи. За внутрішньою будовою тверді тіла бувають **кристалічні** і **аморфні**. Кристалічні тіла складаються з частинок, розташованих в періодично правильній послідовності (кристалічна ґратка).

Кристалічні тіла мають впорядковану внутрішню структуру, кристали плавляться при постійній температурі. Вони анізотропні, тобто мають різні властивості в різних напрямках: тепло- і електропровідність, здатність до теплового розширення, твердість, оптичні властивості.

Аморфні тіла характеризуються хаотичним розташуванням частинок в просторі (скло, смола). Вони ізотропні, тобто мають у всіх напрямках однакові властивості – механічну міцність, теплопровідність, електропровідність.

Кристалічні тіла мають різні типи структур. Є 4 основні типи кристалічних ґраток: молекулярна, атомна, йонна, металічна.

Молекулярна. У вузлах розміщені молекули. Зв'язок між ними Ван-дер-Ваальсівський, тобто нехімічний, неміцний і речовини з цим типом ґраток неміцні. До них належать твердий CO_2 , який легко переходить з твердого стану в газоподібний, минаючи рідку фазу, йод, нафталін, сахароза, лід.

Атомна. У вузлах ґратки – атоми. Зв'язок між атомами – атомний, хімічний, міцний. Речовини мають високу твердість, високу температуру плавлення і малу розчинність. Наприклад, алмаз, кремній, бор.

Йонна. У вузлах розміщені аніони і катіони, що поперемінно чергуються. Зв'язок хімічний, міцний, йонний. Речовини з цим типом зв'язку мають добру розчинність. Їх розчини і розплави проводять електричний струм.

Металічна. У вузлах – катіони металів, а в проміжках – електрони. Тип зв'язку металічний. Такий тип ґратки мають метали. Речовини з цим типом зв'язку мають високу теплоємність і електропровідність, добре куються навіть в холодному стані.

Часто в природі кристали речовин мають змішані типи ґраток. Крім того, деякі речовини мають різні типи ґраток. Таке явище називають **поліморфізмом**. Прикладом є Сульфур (моноклінна і ромбічна), Карбон (алмаз і графіт).

Склоподібний стан є проміжним між типовим кристалічним і аморфним станами він спостерігається у сполук, які мають складні молекули або складну за геометричною будовою кристалічну ґратку. У склоподібному можуть знаходитись SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , цукор, органічні полімери, метали при швидкому охолодженні їх сплавів, карамельна маса і т.д.

Аморфні тіла мають хаотичне розміщення молекул, атомів, йонів. Вони не мають постійної строго визначеної температури плавлення, вони

розм'якшуються в певному інтервалі температур і поступово, зменшуючи свою в'язкість, переходять у рідкий стан. Їм властива ізотропія, тобто в усіх напрямках мають однакові властивості. Їх називають *переохолодженими* рідинами.

Різкої границі між кристалічними і аморфними тілами немає. Наприклад, кристалічний цукор з часом карамелізується, а карамель – кристалізується, що не бажано в кондитерському виробництві.

Є і протилежне явище – речовини різної хімічної природи мають однакову будову, наприклад: натрій дигідрофосфат, калій дигідрофосфат. Таке явище називають *ізоморфізмом*.

Приклади розв'язків задач

Задача 1. Визначити молярну масу газу, якщо при температурі 20°C і тиску 104000 Па маса 600 см³ газу займає 1,56 г.

Дано:

$$m = 1,56 \text{ г} = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

$$P = 104000 \text{ Па}$$

$$T = 237 + 20 = 293 \text{ К}$$

$$V = 600 \text{ см}^3 = 0,6 \text{ л} = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

M – ?

Розв'язок:

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

За рівнянням Менделєєва – Клапейрона визначаємо молярну масу (M):

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

$$M = \frac{mRT}{PV}$$

$$M = \frac{1,56 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 293}{104000 \cdot 0,6 \cdot 10^{-3}} = 60,9 \text{ кг/кмоль}$$

Задача 2. Визначити масу азоту, який займає об'єм 8 л при температурі 27°C і тиску 202650 Па.

Дано:

$$V = 8 \text{ л} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$T = 273 + 27 = 300 \text{ К}$$

$$P = 202,65 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ кг/моль}$$

m – ?

Розв'язок:

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$m = \frac{pVM}{RT}$$

$$m = \frac{202,65 \cdot 10^3 \cdot 8 \cdot 10^{-3} \cdot 28}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 290} = 0,0182 \text{ кг}$$

Задача 3. Визначити тиск в Па, під яким буде знаходитись 15 г оксиду карбону (II) CO в посуді ємністю 10 л при температурі 150°C.

Дано:
 $m = 15 \text{ г} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$
 $M_{\text{CO}} = 28 \text{ кг/кмоль}$
 $V = 10 \text{ л} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$
 $T = 273 + 150 = 423 \text{ К}$

$P = ?$

Розв'язок:

$$P = \frac{mRT}{MV}$$

$$P = \frac{15 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 423}{28 \cdot 10 \cdot 10^{-3}} = 235,5 \cdot 10^3 \text{ Па}$$

Задача 4. В балоні ємністю 12 л знаходиться кисень під тиском $141,85 \cdot 10^5 \text{ Па}$ при температурі 10°C . Який об'єм займе ця ж кількість газу при нормальних умовах?

Дано:
 $V = 30 \text{ л} = 30 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$
 $P = 141,85 \cdot 10^5 \text{ Па}$
 $T = 273 + 15 = 288 \text{ К}$
 $p_0 = 101325 \text{ Па}$
 $T_0 = 273 \text{ К}$

$V_0 = ?$

Розв'язок:

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{P \cdot V}{T} \quad \text{звідси}$$

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{P_0 \cdot T}$$

$$V_0 = \frac{141,85 \cdot 10^5 \cdot 30 \cdot 10^{-3} \cdot 273}{101,325 \cdot 10^3 \cdot 288} = 0,398 \text{ м}^3$$

Запитання і задачі для повторення та закріплення знань

1. Які є агрегатні стани речовин?
 2. Які гази називаються ідеальними?
 3. При яких умовах властивості реальних газів наближаються до властивостей ідеальних газів?
 4. За якими властивостями газоподібний стан відрізняється від інших агрегатних станів?
 5. Що називається в'язкістю рідин та від чого вона залежить?
 6. Що називається поверхневою енергією та поверхневим натягом рідин?
 7. Як змінюється поверхневий натяг рідини з підвищенням температури і чому?
 8. Які є методи визначення в'язкості рідин та поверхневого натягу?
- Задачі.

1. В балоні ємністю 12 л при температурі 0°C знаходиться 100 г кисню. Визначити тиск газу в балоні.

2. Привести до нормальних умов газ, який при тиску 93280 Па і температурі 18°C займає об'єм 1,5 м³.
3. Визначити масу водню, який займає об'єм 6 л при температурі 20°C і тиску 103990 Па.
4. Газ при тиску 202650 Па і температурі 17°C займає об'єм 1,5 м³. Привести газ до нормальних умов.
5. Визначити тиск, під яким буде знаходитись 20 г оксиду Карбону в посудині ємністю 10 л при температурі 120°C.
6. Об'єм 0,96 г парів ацетону при температурі 87°C і тиску 98659 Па рівний 500 см³. Обчислити молярну масу ацетону.
7. Визначити масу азоту, що займає об'єм 20 л при температурі 26°C і тиску 308510 Па.
8. Який об'єм займає 380 г Гідроген хлориду при нормальних умовах?

РОЗДІЛ 2. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

§ 1. Основні положення термодинаміки

Розділяють класичну або загальну та хімічну термодинаміку. Класична термодинаміка досліджує енергію та роботу в макроскопічних системах. Вона вивчає такі загальні властивості всієї системи, як тиск, об'єм та температуру і не розглядає рух атомів та молекул, сил, що діють на них, та взаємодію часток одна з одною. Хімічна термодинаміка вивчає перетворення енергії в хімічних реакціях та здатність хімічних систем виконувати корисну роботу. Ця дуже важлива частина хімії може використовуватися для передбачення можливості перебігу певної хімічної реакції у даних умовах, вивчення співвідношення між теплотою та іншими формами енергії в хімічних реакціях. Вивчає направленість хімічного процесу, межу протікання процесу, умови при яких настає термодинамічна рівновага.

Отже, хімічна термодинаміка користується положенням та законами загальної термодинаміки для вивчення хімічних явищ.

Термодинаміка – це наука, що займається вивченням взаємних перетворень різних видів енергії і переходу енергії від одного виду до іншого у формі теплоти та роботи.

Один вид енергії при хімічних процесах може перетворюватись в інший, наприклад, хімічна енергія може перетворюватись в теплову, світлову, електричну, механічну.

Знаючи закони хімічної термодинаміки, можна передбачити, чи можлива дана реакція при даних умовах, чи ні; які умови треба створити, щоб дана реакція стала можливою; який вихід продуктів буде при цьому.

Основним предметом вивчення хімічної термодинаміки є **термодинамічна система** – це окреме тіло або група тіл, що перебувають у взаємодії та умовно відділені від навколишнього середовища. Залежно від відношення до навколишнього середовища система може бути **ізолюваною**, **закритою** або **відкритою**.

Ізолювана система не обмінюється *теплотою* та *роботою* з навколишнім середовищем, тобто енергія та об'єм системи постійні.

У **закритій** системі обмін речовин з навколишнім середовищем відсутній, проте вона може обмінюватися з ним *енергією*.

Відкрита система може обмінюватися з навколишнім середовищем *енергією* та *речовиною*.

Фаза – це сукупність всіх однорідних складових системи, що мають однакові властивості та відділені від решти частин поверхнею поділу. За фазовим складом системи поділяється на **гомогенні** та **гетерогенні**.

Гомогенна система – така, що не має поверхні поділу між різними частинками, які відрізняються властивостями.

Гетерогенна система, навпаки, має поверхні поділу.

Стан системи – це сукупність фізичних та хімічних властивостей, що характеризують дану систему. Серед цих властивостей розрізняють **параметри** та **функції** стану.

Параметр – кількісна міра стану системи. **Термодинамічні параметри** – тиск P , температура T , об'єм V та мольна частка N . Серед них є **інтенсивні** та **екстенсивні** параметри. **Екстенсивні** – це об'єм, мольна частка. **Інтенсивні** – це тиск, температура.

Функція стану – це функція параметрів стану за умови, що значення такої функції залежить тільки від параметрів стану і не залежить від шляху переходу від одного стану до іншого.

Рівняння стану системи - встановлюють взаємозв'язок між параметрами відповідними співвідношеннями.

Термодинамічний процес – це будь-яка зміна в системі, пов'язана зі зміною хоча б одного параметру.

Термодинаміка розглядає теплоту та роботу як форми обміну енергією між системою та навколишнім середовищем.

Теплота або **тепловий ефект** процесу – це кількісна характеристика енергії, яку система отримує від навколишнього середовища або віддає її в формі кінетичної енергії теплового руху молекул, атомів, електронів та ін.,

тобто обмінюється енергією з навколишнім середовищем за рахунок хаотичного зіткнення молекул тіл, що дотикаються. Теплота, отримана від навколишнього середовища, вважається позитивною, а віддана – негативною.

Розрізняють такі види процесів: *круговий* (циклічний), *ізотермічний*, *ізобарний*, *ізохорний*, *адіабатичний*.

Круговий, або **циклічний** – це процес, у результаті перебігу якого система повертається до вихідного стану. Після завершення кругового процесу зміни будь-якої функції стану системи дорівнюють нулю.

Ізотермічний – це процес, який відбувається при сталій температурі ($T = \text{const}$).

Ізобарний – це процес, який відбувається при сталому тиску ($P = \text{const}$).

Ізохорний – це процес, при перебігу якого об'єм залишається постійним ($V = \text{const}$).

Адіабатичний – це процес, що відбувається без обміну тепла зі зовнішнім середовищем, тобто система не одержує тепла ззовні й не віддає його зовнішньому середовищу ($Q = 0$).

Оборотні процеси – це ті, які можуть здійснюватись у зворотному напрямку, при цьому ніяких змін в системі не відбуваються.

Необоротні процеси – це ті, при перебігу яких в системі відбуваються зміни.

Енергія є мірою руху та взаємодії матеріальних систем. Розрізняють *кінетичну* енергію, (енергію руху) і *потенціальну* (енергію положення та взаємодії частинок системи).

Повна енергія системи складається з *кінетичної* та *потенціальної* енергії системи як цілого та її внутрішньої енергії.

Внутрішня енергія системи U – це загальний запас енергії, що складається з кінетичної енергії руху її складових частин (молекул, атомів, йонів, елементарних частинок тощо) та потенціальної енергії їх взаємодії без урахування кінетичної енергії системи в цілому та потенціальної енергії її положення. Величина внутрішньої енергії залежить від: природи тіла, його маси, хімічного складу та параметрів, які зумовлюють стан системи – тиску, об'єму, температури.

Внутрішня енергія, віднесена до одного моля, є функцією стану системи. Її називають *молярною внутрішньою енергією* і вимірюють у Дж/моль.

Абсолютну величину внутрішньої енергії розрахувати неможливо, тому що неможливо перевести систему в стан, при якому величина внутрішньої енергії дорівнює нулю. Але для термодинамічного аналізу достатньо знати

лише приріст внутрішньої енергії ΔU , який дорівнює різниці величини внутрішньої енергії системи в кінцевому і початковому станах:

$$\Delta U = U_{\kappa} - U_n \quad (2.1)$$

Процеси, які відбуваються *без обміну енергії зі зовнішнім середовищем*, супроводжуються зміною внутрішньої енергії. Коли система під дією сили виконує роботу, її енергія, тобто здатність виконувати роботу, поступово зменшується. Приріст внутрішньої енергії може бути додатним або від'ємним. У першому випадку це відповідає збільшенню внутрішньої енергії системи, в другому – зменшенню.

У термодинаміці поряд з внутрішньою енергією широко використовують ентальпію H .

Ентальпія – це енергія, якою володіє система при сталому тиску; ентальпія чисельно дорівнює сумі внутрішньої енергії U і потенціальної енергії pV :

$$H = U + pV \quad (2.2)$$

Ентальпія є функцією стану і зв'язана зі збільшенням внутрішньої енергії. Зміна ентальпії не залежить від шляху процесу, а залежить тільки від початкового та кінцевого стану. Ентальпія має дуже важливе значення в хімії, оскільки передача тепла в хімічній реакції відбувається при постійному тиску (наприклад, реакція у відкритій посудині). Відповідно для хімічних реакцій важливо знати H , а не U , тому що U не враховує енергію, яка витрачається на зміну об'єму системи. Як і у випадку внутрішньої енергії, в термодинаміці оперують величиною

$$\Delta H = H_{\kappa} - H_n \quad (2.3)$$

Величину ΔH , як і ΔU , виражають у Дж/моль і приймають додатною, якщо під час проходження процесу ентальпія збільшується.

Передача енергії від системи до оточуючого середовища і навпаки відбувається у вигляді роботи A і теплоти Q .

Робота характеризує обмін енергії у формі кінетичної енергії спрямованого руху часток позначається символом A . Як приклад, можна навести передавання газу по трубопроводах за рахунок перепаду тиску. Робота вважається позитивною, коли система виконує її ($A > 0$), і негативною – під час виконання роботи над системою ($A < 0$).

Форма передачі енергії від однієї системи до іншої внаслідок неупорядкованого (хаотичного) руху молекул називають *теплотою*. Кількість теплоти позначають символом Q і так само, як роботу, вимірюють у джоулях (Дж).

Додатною теплотою ($Q > 0$) умовно називають кількість теплоти, яку система одержує від оточуючого середовища, а від'ємною ($Q < 0$) – кількість теплоти, яку система віддає оточуючому середовищу.

Теплота і робота не можуть бути функціями системи, оскільки їх величина завжди залежить від шляху, переходу системи з одного стану в інший.

§ 2. Перший закон термодинаміки

Перший закон (перше начало) термодинаміки витікає із закону збереження енергії, відкритим М.В. Ломоносовим. Набагато пізніше, в ХІХ ст., завдяки працям Ю. Майєра, Дж. Джоуля та Л. Гельмгольца цей закон одержав експериментальне підтвердження і був названий Р. Клаузісом *першим началом термодинаміки*.

Перший закон термодинаміки має кілька формулювань:

- 1. В ізольованій системі сума усіх видів енергії стала.**
- 2. Вічний двигун першого роду не можливий.**
- 3. Різні форми енергії переходять одна в одну в строго еквівалентних співвідношеннях і при їх взаємоперетвореннях не витрачаються і не створюються знову.**
- 4. Підведене до системи тепло йде на збільшення внутрішньої енергії і на виконання роботи.**

$$Q = \Delta U + A \quad (2.4)$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії;

A – робота, яку виконує система.

Рівняння (2.4) є математичним виразом першого начала термодинаміки.

Зміни внутрішньої енергії можуть бути при:

- а) поглинанні або виділенні системою тепла;
- б) виконанні самої роботи.

Отже, перший закон термодинаміки встановлює зв'язок між кількістю теплоти наданій системі Q , роботою, яку виконує система A , та зміною внутрішньої енергії ΔU .

§ 3. Рівняння першого закону термодинаміки при різних процесах

При *ізотермічному* процесі передача теплоти від одного тіла до іншого відбувається при постійній температурі. Отже, внутрішня енергія не змінюється і $\Delta U = 0$. Тоді рівняння (2.4) матиме вигляд

$$Q_T = A, \quad (2.5)$$

тобто при ізотермічному процесі вся теплота, надана системі, перетворюється в роботу розширення. Оскільки робота розширення дорівнює $p \cdot \Delta V$, рівняння (2.5) перетворюється у рівняння:

$$Q_T = p \cdot \Delta V, \quad (2.6)$$

Для 1 моля газу $p = RT / V$. Якщо підставити цей вираз у (2.6), одержимо вираз для ізотермічного розширення 1 моля ідеального газу:

$$Q_T = RT \ln (V_2/V_1) = RT \ln (p_1/p_2) \quad (2.7)$$

При *ізохорному* процесі об'єм системи сталий, $\Delta V = 0$. У такому випадку робота розширення, яку виконує система, дорівнює нулю, і рівняння (2.5) набуває вигляду:

$$Q_v = \Delta U \quad (2.8)$$

З рівняння (2.8) випливає, що вся теплота, надана системі, витрачається на зміну її внутрішньої енергії. Рівняння (2.8) свідчить, що Q_v є функцією стану.

При *адіабатичному* процесі система не одержує і не віддає тепла, $Q = 0$. Рівняння (2.4) у цьому випадку має вигляд

$$0 = \Delta U + A \quad (2.9)$$

або

$$-\Delta U = A \text{ і } \Delta U = -A.$$

Це означає, що при адіабатичному процесі система може виконати роботу за рахунок зменшення її внутрішньої енергії ΔU . І навпаки, коли при адіабатичному процесі систему стискають, тобто виконують над нею роботу ($-A$), то внутрішня енергія системи збільшується, підвищується її температура.

При *ізобарному* процесі $p = const$, $A = p \Delta V = RT \Delta n$

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V = \Delta U + RT \Delta n \quad (2.10)$$

Оскільки $\Delta U = U_2 - U_1$, $\Delta V = V_2 - V_1$, то рівняння (2.10) можна записати таким чином:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2.11)$$

Отже, теплова енергія перетворення системи при постійному тиску, дорівнює зміні ентальпії у процесі перетворення і відповідно залежить від початкового та кінцевого станів, набуваючи властивостей функції стану.

§ 4. Теплові ефекти хімічних реакцій. Закони термохімії

Термохімія – наука, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій.

Рівняння хімічних реакцій, в яких крім формул вихідних речовин та продуктів реакції з відновними стехіометричними коефіцієнтами зазначені відповідні цим реакціям теплові ефекти (зміни ентальпії), називають термохімічними рівняннями.

Хімічні процеси завжди супроводжуються виділенням або поглинанням теплоти. У першому випадку реакції називають *екзотермічними*, у другому випадку – *ендотермічними*. Максимальну кількість теплоти, яка виділяється або поглинається в необоротному процесі при сталому об'ємі або тиску, називають *тепловим ефектом хімічної реакції*.

На відміну від загальної термодинаміки у термохімії тепловий ефект вважається додатним ($\Delta H > 0$), якщо $H_k > H_n$, тобто теплота поглинається (*ендотермічна реакція*). Якщо ж $H_k < H_n$, ($\Delta H < 0$), то теплота виділяється (*екзотермічна реакція*).

Тепловим ефектом при стандартних умовах (ΔH_f^0) називають такий тепловий ефект, який супроводжує реакцію при стандартному тиску $p^0 = 101,3$ кПа і певній температурі (найчастіше 298,15 К, яку приймають за стандартну). Тепловий ефект при стандартних умовах розраховують за стандартними теплотами утворення та згорання.

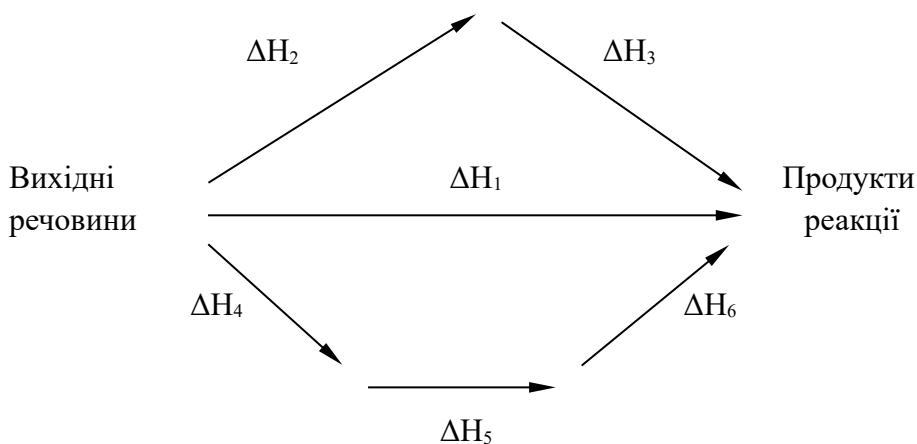
Стандартною теплотою утворення називають тепловий ефект реакції утворення 1 моля речовини з простих речовин (або елементів) при 298,15 К і тиску 101,3 кПа ($\Delta H_f^0_{298}$). Стандартні теплоти утворення простих речовин (елементів) у стійкому агрегатному стані прийняті за нуль.

Стандартною теплотою згорання називають теплоту згорання у атмосфері кисню 1 моля речовини при 298,15 К і тиску 101,3 кПа до найпростіших оксидів ($\Delta H_c^0_{298}$).

Стандартні теплоти (ентальпії) утворення та згорання багатьох молекул можна виміряти або вирахувати.

Найважливішим висновком першого закону термодинаміки щодо хімії є закон, відкритий у 1840 р. російським академіком Г.І.Гессом: тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху (механізму) її перебігу, а визначається тільки початковим та кінцевим станами системи.

Уявімо собі процес перетворення вихідних речовин у продукти реакції різними шляхами:

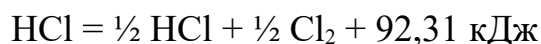


- 1) безпосередньо реакцією, тепловий ефект якої дорівнює ΔH_1 ;
- 2) реакціями, тепловий ефект яких дорівнює ΔH_2 і ΔH_3 ;
- 3) реакціями, тепловий ефект яких відповідно дорівнює ΔH_4 , ΔH_5 і ΔH_6 .

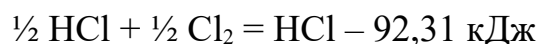
У термодинамічних розрахунках велике значення мають наслідки з закону Гесса.

Перший наслідок. Тепловий ефект розкладання будь-якої хімічної сполуки точно дорівнює тепловому ефекту її утворення за абсолютною величиною і протилежний йому за знаком (закон Лавуазьє - Лапласа). Це твердження безпосередньо випливає з того, що тепловий ефект кругового процесу повинен дорівнювати нулю ($\Delta H_f = -\Delta H_c$).

Наприклад, при розкладанні 1 моля HCl на складові частини виділяється 92,31 кДж теплоти:



Така сама кількість теплоти повинна поглинатися при утворенні 1 моля HCl з тих самих складових:

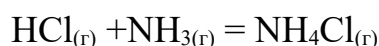


Другий наслідок. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між алгебраїчними сумами теплот утворення продуктів і вихідних речовин.

$$\Delta H_{r298} = \sum \nu_i \Delta H_{f298(\text{прод})}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{f298(\text{вих})}^0$$

(2.12)

Так, необхідно визначити тепловий ефект реакції



Згідно з (1.16)

$$\Delta H_{r298} = \Delta H_{f(\text{NH}_4\text{Cl})}^0 - (\Delta H_{f(\text{HCl})}^0 + \Delta H_{f(\text{NH}_3)}^0).$$

Використовуючи табличні дані стандартних теплот утворення речовин, одержуємо

$$\Delta H_{r298} = -315,39 - (-92,31 - 46,19) = -176,89 \text{ кДж / моль}$$

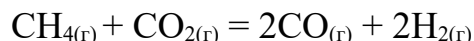
(реакція екзотермічна).

Третій наслідок. Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами теплот згоряння вихідних речовин і продуктів реакції:

$$\Delta H_{r298} = \sum \nu_i \Delta H_{c298(\text{вих})}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{c298(\text{прод})}^0$$

(2.13)

Розраховуємо тепловий ефект реакції



за стандартними теплотами згоряння. Згідно з (1.17), враховуючи, що теплота згоряння CO_2 дорівнює нулю, записуємо

$$\Delta H_{r298}^0 = \Delta H_{c298(\text{CH}_4)}^0 - (2\Delta H_{c298(\text{CO})}^0 + 2\Delta H_{c298(\text{H}_2)}^0).$$

Використавши табличні дані стандартних теплот згоряння, одержуємо:

$$\Delta H_{r298} = -802.32 - (-2 \cdot 283.0 - 2 \cdot 241.84) = +247.36 \text{ кДж / моль}$$

(реакція ендотермічна).

Розрізняють теплоту гідратуутворення, розчинення, нейтралізації.

Теплота гідратуутворення – це теплота, яка виділяється при приєднанні до 1 моля твердої безводної солі відповідної кількості кристалізаційної води до утворення стійкого кристалогідрату.

Експериментально визначити теплоту утворення кристалогідратів, наприклад $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, важко внаслідок утворення кристалогідратів різного складу. Тому, теплоту гідратуутворення вираховують за різницею теплот розчинення безводної солі та її кристалогідрату.

Теплота розчинення (ентальпія розчинення) – це кількість теплоти, що виділяється або поглинається при розчиненні 1 моля речовини в кількості розчинника $\approx 200 \dots 500$ молей, при якому подальше його додавання не змінює теплового ефекту.

Теплота розчинення твердої речовини складається з *теплоти руйнування кристалічної ґратки*, що поглинається, та *теплоти сольватації* (гідратації), що виділяється. Знак сумарного ефекту залежатиме від того, який з цих доданків більший за абсолютною величиною.

Теплота нейтралізації – тепловий ефект, який спостерігається при нейтралізації еквівалента кислоти еквівалентом основ.

§ 5. Теплоємність. Залежність теплових ефектів хімічних реакцій від температури

Для кількісної оцінки теплоти, яку одержує тіло при нагріванні, використовується поняття теплоємності.

Теплоємність – це кількість теплоти, яка потрібна для нагрівання речовини на 1 К: **молярна теплоємність** – для нагрівання 1 моля речовини ($C_{\text{мол}}$), **питома теплоємність** – для нагрівання 1 г речовини ($C_{\text{пит}}$). Молярна теплоємність вимірюється у Дж/(моль·К), питома теплоємність – Дж/(г·К).

Розрізняють **середню теплоємність** для інтервалу температур:

$$C = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{Q}{T} \quad (2.14)$$

і **істинну теплоємність** при заданій температурі:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (2.15)$$

Істина теплоємність залежить від природи речовини, температури і умов, при яких відбувається перехід теплоти до системи.

Найчастіше користуються теплоємністю при постійному тиску – **ізобарною** теплоємністю:

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad (2.16)$$

і теплоємністю при сталому об'ємі – **ізохорною** теплоємністю

$$C_v = \frac{dU}{dT} \quad (2.17)$$

Ізобарна та ізохорна теплоємності так само, як H і U , відрізняються на величину роботи, необхідної для зміни об'єму системи. Оскільки в процесі при $p = \text{const}$ виконується робота, то для підвищення температури системи на одиницю необхідна більша кількість теплоти, тому $C_p > C_v$

$$C_p = C_v + R \quad (2.18)$$

де R – універсальна газова стала.

Різниця $C_p - C_v = R$ є робота ізобарного розширення 1 моля ідеального газу при підвищенні температури на 1 К. У рідин і твердих тіл унаслідок малої зміни об'єму при нагріванні $C_p \approx C_v$

Залежність теплового ефекту хімічних реакцій від температури описується рівнянням:

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C_{\text{вих}} - \sum C_{\text{прод}} = \Delta C \quad (2.19)$$

яке є математичним записом закону Кірхгофа: **температурний коефіцієнт теплового ефекту дорівнює різниці між теплоємностями вихідних речовин і продуктів реакції.**

Вплив температури на тепловий ефект хімічної реакції зумовлюється знаком величини ΔC : якщо $\Delta C > 0$, то тепловий ефект зі збільшенням температури зростає, якщо $\Delta C < 0$, то із збільшенням температури тепловий ефект зменшується і якщо $\Delta C = 0$, то тепловий ефект реакцій не залежить від

температури. Останнє має місце тоді, коли теплоємності вихідних речовин і продуктів реакції однакові, наприклад, для твердих тіл.

Розрахунки теплових ефектів хімічних реакцій за рівнянням Кірхгофа виконують при складанні теплових балансів процесів виробництва різних хімічних речовин, зокрема, лікарських препаратів.

§ 6. Другий закон термодинаміки

Другий закон термодинаміки дозволяє встановити напрямок та можливість проходження довільних процесів при даних умовах, і разом з першим законом термодинаміки дає можливість з'ясувати співвідношення між різними параметрами системи у стані термодинамічної рівноваги. Велике значення для розвитку другого закону термодинаміки мали праці С.Карно, Р.Клаузіуса, У.Кельвіна.

У природі всі процеси відбуваються самодовільно, тобто без затрати зовнішньої роботи. Наприклад, рідина тече зверху вниз, гази розширюються, за рахунок дифузії відбувається самодовільне вирівнювання концентрацій в газових сумішах і в рідинах, теплота передається від більш нагрітого тіла до холодного і т.д.

В основі формулювання другого закону термодинаміки лежать наступні постулати:

1) постулат Клаузіуса – теплота самодовільно не може передавати від холодного тіла – до теплого (1850 р.)

2) постулат Томсона – теплота найбільш холодного тіла з усіх, що беруть участь у процесі, не може бути джерелом роботи.

Другий закон термодинаміки має кілька визначень:

1) тепло від холодного тіла не може передаватись до нагрітого (М.В. Ломоносов, 1747 р.);

2) вічний двигун неможливий, тобто неможливо побудувати механізм, який весь час виконував би роботу за рахунок охолодження будь-якого джерела тепла;

3) енергія від системи з більшим енергетичним потенціалом переходить до системи з меншим енергетичним потенціалом і цей процес відбувається доти, поки енергетичні потенціали обох систем не вирівнюються.

4) періодично діюча машина, яка б перетворила все тепло в роботу, неможлива.

Великий внесок для вивчення другого закону термодинаміки зробили вчені С. Карно, Р. Кельвін.

В 1824 р. досліджуючи умови перетворення теплоти в роботу, С.Карно дійшов висновку: у теплових машинах теплота, одержана від нагрівання, не може повністю перейти в роботу, частина її передається холодильнику. **Коефіцієнт корисної дії** для певного процесу визначається за формулою:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{A}{Q_1} \quad (2.20)$$

де Q_1 – теплота, одержання від нагрівання
 Q_2 – теплота, віддана холодильнику;
 $(Q_1 - Q_2)$ – теплота, яка перетворила в роботу A ;
 T_1 – температура нагрівання;
 T_2 – температура холодильника.

Рівняння (2.20) є аналітичним виразом другого закону термодинаміки. З нього випливає:

$$(Q_1 - Q_2)T_1 = (T_1 - T_2)Q_1 \quad (2.21)$$

Розкриваємо дужки і одержуємо:

$$Q_1T_1 - Q_2T_1 = Q_1T_1 - Q_1T_2 \quad (2.22)$$

Після спрощення рівняння маємо:

$$-Q_2T_1 = Q_1T_2 \quad (2.23)$$

Звідси:

$$-\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \quad (2.24)$$

або:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (\text{для зворотного процесу}) \quad (2.25)$$

$$\text{і} \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0 \quad (\text{для незворотного процесу}) \quad (2.26)$$

Тобто, алгебраїчна сума зведених теплот циклу Карно Q/T дорівнює нулю.

Отже, якщо перший закон термодинаміки дає змогу скласти енергетичний баланс процесу, то другий закон дозволяє передбачити напрямок і можливість проходження даного процесу при певних умовах.

§ 7. Ентропія. Термодинамічні потенціали

Внутрішня енергія складається з вільної енергії (G, F) і зв'язної (Q).

Вільна енергія – це енергія, яка може бути перетворена в роботу, а зв'язана енергія – це така енергія, яка системою розсіюється і витрачається

безповоротно і не може перетворюватись в роботу. Завдяки хаотичному руху молекул, різні види енергії прагнуть перейти у теплову енергію.

В 1850 р. Р. Клаузіус виразив теплову енергію у вигляді зв'язаної енергії

$$Q = T \Delta S \quad (2.27)$$

звідси
$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (2.28)$$

де ΔS – ентропія, виражена в кДжоулях.

Ентропія – це функція стану системи, що характеризує міру розсіяної енергії. В природі всі процеси прагнуть перейняти від більш ймовірного стану з менш ймовірного при цьому ентропія зростає, процес проходить **самодовільно і необоротно**:

$$\Delta S > 0 \quad (2.29)$$

Для **оборотних** процесів:

$$\Delta S = 0 \quad (2.30)$$

Чим більша ентропія, тим менша частина енергії може перетворитись в роботу, тобто **ентропія є мірою необоротності процесу**.

Вираз $T\Delta S$ називається **ентропійним фактором** процесу. Добуток $T\Delta S$ означає, що при підвищенні температури посилюється хаотичний рух частинок і в системі зростає міра безладдя.

При $\Delta S=0$ (**ентропійний фактор** відсутній) самодовільно будуть відбуватись процеси, при яких $\Delta S > 0$.

Зміну ентальпії (ΔH) називають **ентальпійним фактором**.

Якщо в системі діють два фактори, то напрям проходження процесу визначається їх сумарним впливом і зменшення ентальпії (ΔH) характеризує прагнення системи до порядку, а збільшення ентропії (ΔS) – до безпорядку.

За зміною ентропії можна, судити про напрямок та межі перебігу процесів тільки в **ізованих** системах.

Для **закритих** систем аналогічними функціями є **термодинамічні потенціали**:

- 1) **енергія Гіббса** (ΔG) або **ізобарно-ізотермічний потенціал** (енергія системи, при P і $T = \text{const}$);
- 2) **енергія Гельмгольца** (ΔF) або **ізохорно-ізотермічний потенціал** (енергія системи при V і $T = \text{const}$).

При **рівності ентропійного і ентальпійного факторів** в системі настає **термодинамічна рівновага**:

$$\Delta H = T\Delta S \quad (2.31)$$

звідси

$$\Delta H - T\Delta S = 0 \quad (2.32)$$

Вираз (2.32) називається енергією Гіббса (ΔG) або ізобарно-ізотермічним потенціалом.

З формули (2.32) видно, що:

- 1) при $\Delta H < 0$, $T\Delta S > 0$;
- 2) при $\Delta H = 0$, $T\Delta S = 0$;
- 3) при $\Delta S = 0$, $T\Delta S = 0$ і $\Delta H = 0$;
- 4) при $\Delta S < 0$, вираз $\Delta H - T\Delta S > 0$, тобто $\Delta G > 0$ і процес самодовільно проходити не буде;
- 5) при $\Delta H > 0$, $\Delta G < 0$, процес проходить самодовільно.

Отже, при сталих значеннях P і T самовільно будуть проходити процеси при зменшенні потенціалу вільної енергії, $\Delta G < 0$.

При $\Delta G > 0$, система знаходиться в стані термодинамічної рівноваги. Для оборотного процесу при P і $T = \text{const}$ максимальна робота дорівнює зменшенню вільної енергії Гіббса:

$$A_{max} = -\Delta G \quad (2.33)$$

Якщо процеси відбуваються при V і $T = \text{const}$ (ізохорно-ізотермічний процес), то працездатність системи характеризує функція ΔF (*енергія Гельмгольца*), яка визначає ту частину енергії, що перетворюється в роботу:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (2.34)$$

де ΔU – зміна внутрішньої енергії.

Для ізохорно-ізотермічного оборотного процесу максимальна робота дорівнює зменшенню вільної енергії Гельмгольца:

$$A_{max} = -\Delta F \quad (2.35)$$

З формули (2.34) випливає, що при зменшенні внутрішньої енергії ($\Delta U < 0$), збільшенні ентропійного фактору ($T\Delta S > 0$), енергія Гельмгольца буде мати від'ємне значення ($\Delta F < 0$) і процес при V і $T = \text{const}$ буде *відбуватись самовільно*.

При $\Delta S = 0$, $\Delta F = \Delta U$ – енергія Гельмгольца дорівнює *зміні внутрішньої енергії*.

При $\Delta F = 0$, система знаходиться в стані *термодинамічної рівноваги*.

При $\Delta F > 0$, термодинамічний *процес самодовільно проходити не буде*.

При *ізохорно-ентропійному процесі* (S і $V = \text{const}$):

$$\Delta U \leq 0, \quad (2.36)$$

тобто, за цих умов процес проходить самовільно і з зменшенням внутрішньої енергії.

При *ізобарно-ентропійному процесі* (S і $P = \text{const}$):

$$\Delta H \leq 0, \quad (2.37)$$

тобто, за цих умов процес проходить з зменшенням ентальпії.

Всі термодинамічні потенціали U, H, F, G, S є функціями стану і їх загальною властивістю є те, що у рівноважному процесі при відповідних сталих змінних їх зменшення дорівнює максимальній корисній роботі.

§ 8. Хімічний потенціал

Хімічним потенціалом називають величину μ , яка визначає зміну внутрішньої енергії системи, пов'язаної зі зміною мас компонентів, які входять до неї.

Хімічний потенціал, віднесений до 1 г речовини, називають **питомим** $\mu_{\text{пит}}$, а до 1 моля речовини – **молярним** μ_m .

Зміна внутрішньої енергії залежить від зміни маси компонентів системи, що свідчить рівняння:

$$U = f(V, S, m_1, m_2, \dots, m_i) \quad (2.38)$$

де U – внутрішня енергія;

V – об'єм;

S – ентропія;

m – маса компонента.

При P і $T = \text{const}$ хімічний потенціал є зміною енергії Гіббса:

$$\mu = \left(\frac{dF}{dm} \right)_{P, T} \quad (2.39)$$

При V і $T = \text{const}$ хімічний потенціал є зміною енергії Гельмгольца:

$$\mu = \left(\frac{dF}{dm} \right)_{V, T}$$

(2.40)

І при S і $P = \text{const}$ хімічний потенціал рівний:

$$\mu = \left(\frac{dU}{dm} \right)_{S, P} \quad (2.41)$$

Хімічний потенціал залежить від температури, тиску (або об'єму) і концентрації.

Загальною **умовою самовільного перебігу** процесу є:

$$\sum \mu_i dn_i$$

(2.42)

де dn – зміна кількості молів речовини.

Якщо $\sum \mu_i dn_i = 0$, то система знаходиться в **стані рівноваги**.

§ 9. Розрахунок термодинамічних потенціалів і константи рівноваги

Розрахунок ізобарно-ізотермічного потенціалу проводиться за формулою:

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{утв.прод.реакції}} - \sum \Delta G_{\text{утв.вих.реч.}}$$

(2.43)

тобто, ΔG реакції дорівнює різниці суми ізобарно-ізотермічних продуктів реакції і суми вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів.

$\Delta G_{\text{утв}}$ визначають за формулою:

$$\Delta G_{\text{утв}} = \Delta H_{\text{утв}} - T\Delta S \quad (2.44)$$

де $\Delta H_{\text{утв}}$ і ΔS – довідникові дані, визначені при стандартних умовах: $T = 298 \text{ K}$ і $P = 101,3 \text{ кПа}$.

Енергію Гіббса можна визначити **через енергію Гельмгольца**:

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta V \quad (2.45)$$

константу рівноваги визначають за формулою:

$$\Delta G_T = -RT \lg K_p \quad (2.46)$$

звідси

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G}{RT}, \quad (2.47)$$

де $R = 8,314$; $T = 298 \text{ K}$.

§ 10. Третій закон термодинаміки

Нернст запропонував наступне формулювання третього закону термодинаміки: **при абсолютному нулі теплоємності всіх тіл дорівнюють нулю.**

Або іншими словами: неможливо побудувати машину (вічний двигун третього роду), яка б працювала за рахунок охолодження тіла до абсолютного нуля.

Планк сформулював постулат цього закону: **енергія (ентропія) індивідуальної кристалічної ґратки при температурі абсолютного нуля дорівнює нулю.**

$$S = k \ln W \quad (2.48)$$

де k – (стала Больцмана)

$$k = \frac{R}{Na}, \quad (2.49)$$

R – універсальна газова стала;

Na – число Авогадро;

W – ймовірність стану системи.

При *абсолютному нулю* $W = I$ і тоді:

$$S = k \ln \theta = 0 \quad (2.50)$$

Третій закон термодинаміки дає змогу визначити абсолютну ентропію S_T усіх чистих речовин при будь-якій температурі, яка чисельно дорівнює зміні ентропії 1 моля кристалічних речовин від абсолютного нуля до даної температури:

$$S_T = \int_0^T \frac{c \cdot dT}{T} \quad (2.51)$$

де C – молярна теплоємність речовини,

а також визначити абсолютні значення ентропії різних речовин у будь-якому стані на відмінну від інших термодинамічних функцій (ΔU , ΔH), для яких можна визначити тільки їх зміну при переході системи з одного стану в інший.

Приклади розв'язків задач

Задача 1. Обчислити тепловий ефект реакції $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Стандартні ентальпії утворення:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad \Delta H_{298}^0 = -1674 \text{ кДж / моль}$$

$$\text{SO}_3 \quad \Delta H_{298}^0 = -395,4 \text{ кДж / моль}$$

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \quad \Delta H_{298}^0 = -3439,3 \text{ кДж / моль}$$

Ентальпія реакції визначається за формулою:

$$\Delta H^0 = \sum (\Delta H_{\text{утв}}^0)_{\text{кін}} - \sum (\Delta H_{\text{утв}}^0)_{\text{поч}}$$

$$H^0 = -3439,3 - [3(-395,4)] = -3439,3 - (-2850,2) =$$

$$= -3439,3 + 2850,2 = -579,1 \text{ кДж/моль}$$

Так як $\Delta H = -Q_p$, відповідно, тепловий ефект реакції

$$Q_p = 579,1 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 2. Визначити теплоту згорання етилену

$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + q_{\text{згор.}}$, виходячи з таких даних:

$$2\text{C} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 - 62,01 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 393,9 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 284,9 \text{ кДж/моль}$$

Задачу розв'язуємо, використовуючи закон Гесса:

$$q_{\text{згор.}} = 2q_{\text{CO}_2} + 2q_{\text{H}_2\text{O}} - q_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

$$q_{\text{згор.}} = 2 \cdot 393,9 + 2 \cdot 284,9 - (-62,01) = 1419,61 \text{ кДж/моль}$$

Задача 3. Визначити тепловий ефект реакції



при температурі 1000 К за постійного тиску, використовуючи такі дані:

Речовина	$(H_{1000}-H_{298})$ кДж/моль
SO ₂	34,5
H ₂ O	26,1
MgO	33,1
H ₂	20,7
MgSO ₄	90,6

Тепловий ефект реакції при 298 К рівний 122,3 кДж/моль.

Розв'язок:

За формулою Кіргхофа

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_{298} - \Delta(H_{1000} - \Delta H_{298}), \text{ де}$$

$(H_{1000} - \Delta H_{298})$ – різниця зміни ентальпій в разі нагрівання складових реакцій від 298 К до 1000 К, визначаємо:

$$\Delta H_{1000} = 122,3 + (34,5 + 26,1 + 33,1 - 20,7 - 90,6) = 104,7 \text{ кДж/моль}$$

Задача 4. Визначити зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу за стандартних умов для реакції $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ і зробити висновок про можливість самодовільного протікання реакції за стандартних умов, якщо:

$$\Delta G_{298}^0(\text{FeO}) = -246,00 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{298}^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1010,00 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta G_{298}^0(\text{CO}) = -137,4 \text{ кДж/моль}$$

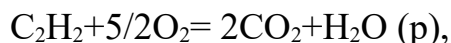
$$\Delta G_{298}^0(\text{CO}_2) = -394,89 \text{ кДж/моль}$$

Розв'язок:

$$\Delta G = 3\Delta G(\text{FeO}) + \Delta G(\text{CO}_2) - \Delta G(\text{Fe}_3\text{O}_4) - \Delta G(\text{CO}) = 14,51 \text{ кДж/моль.}$$

Так як $\Delta G > 0$, то при стандартних умовах самодовільно проходити даний процес не може.

Задача 5. Визначити стандартну зміну ізобарного потенціалу для реакції:



$$\text{якщо } \Delta H_{\text{x.p.}} = -1299,61 \text{ Дж/(моль К)}$$

$$\Delta S_{\text{x.p.}} = -0,2162 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Розв'язок:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S = -1299,61 - 298(-0,2162) = -1235,19 \text{ кДж/моль}$$

Задача 6. Визначити ізобарний потенціал реакції, що відбувається в гальванічному елементі Fe / FeCl₂ // CuCl₂ / Cu і константу рівноваги, якщо ЕРС даного елемента рівна 1,422 В, а: $E^\circ(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) = -0,440 \text{ В}$;
 $E^\circ(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = +0,337 \text{ В}$.

Розв'язок:

$$\Delta G = -nFE, \quad n = 2, \quad F = 96500 \text{ кл} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 1,422 = 274446 \text{ (Дж)} \text{ або } 274,446 \text{ кДж/1000}$$

Константа рівноваги визначається за стандартною ЕРС:

$$E = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Fe}} = 0,337 - (-0,440) = 0,777 \text{ В}$$

$$\ln K_p = nFE / RT = 2 \cdot 96500 \cdot 0,777 / 8,314 \cdot 298 = 60,5$$

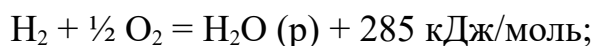
$$\ln K_p = 60,5$$

Запитання і задачі для повторення та закріплення знань

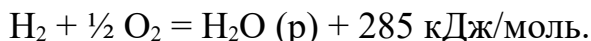
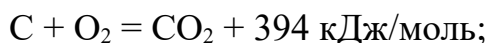
1. Розкрити зміст першого закону термодинаміки. Наведіть аналітичний вираз першого закону термодинаміки для ізобарно – ізотермічного і ізохорного – ізотермічного процесів.
2. Розкрити зміст другого закону термодинаміки. Наведіть математичний вираз другого начала термодинаміки для термодинамічно зворотних та незворотних процесів.
3. Охарактеризувати функції стану системи. Які з них є критеріями напрямку процесу?
4. Що називають внутрішньою енергією?
5. Що таке ентальпія?
6. Що таке ентропія?
7. Що називають енергією Гіббса (ізобарно – ізотермічним потенціалом)?
8. Що називають енергією Гельмгольца (ізохорно – ізотермічним потенціалом)?
9. Що вивчає термохімія?
10. Розкрити зміст закону Гесса, межі його застосування. Наслідки закону Гесса.
11. Проаналізувати зв'язок між вільною енергією Гельмгольца (F) і вільною енергією Гіббса (G).

Задачі.

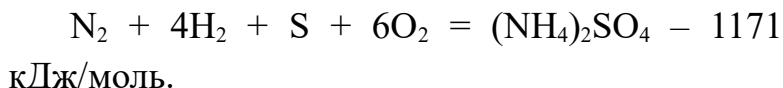
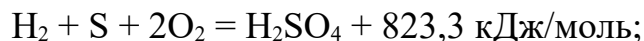
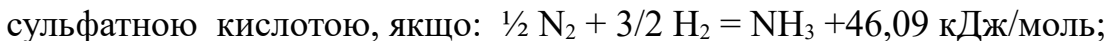
1. Визначити, яка кількість теплоти виділиться при взаємодії 30 г P₂O₅ з водою $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HPO}_3 + \text{Q}$, якщо: $2\text{P} + 5/2\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 + 1508,4 \text{ кДж/моль}$;



2. Визначити теплоту утворення нафталіну $10\text{C} + 4\text{H}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{Q}$, якщо:



3. Визначити теплоту, що виділяється при нейтралізації 100 г NH_3 (н.у.)



4. Розрахуйте зміну ентропії ΔS^0 для реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$

при 298 К і зробіть висновок стосовно напрямку самодовільного протікання реакції, використовуючи такі дані:

$$\Delta S_{298}(\text{SO}_2) = 248,28 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta S_{298}(\text{SO}_3) = 256,82 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

5. Розрахуйте тепловий ефект реакції $\text{SO}_3 + \text{CO} \pm \text{SO}_2 + \text{CO}_2$

при 1000 К, користуючись даними термодинамічного довідника:

Речовина	$H^0_{\text{г}} - H^0_{298}$ кДж/моль
SO_3	47,38
CO	21,70
SO_2	34,45
CO_2	33,48

Стандартна ентальпія даної хімічної реакції рівна -184,15 кДж/моль.

РОЗДІЛ 3. РОЗЧИНИ

§ 1. Фазові переходи. Рівновага в гетерогенних однокомпонентних системах

Переходи речовин з однієї фази в іншу називається *фазовими переходами*. До них належать: розчинення твердих речовин, перехід кристалічних модифікацій твердого тіла одна в одну, агрегатні перетворення.

Фазою називається гомогенна частина гетерогенної системи, що відокремлена від інших фізичною поверхнею розділу.

Компоненти системи – це незалежні складові, найменша кількість яких необхідна для характеристики кожної фази системи і всієї системи в цілому.

Розрізняють фазові переходи I-го та II-го порядку. У фазових переходах I-го порядку змінюються *ентропія та об'єм*. А у фазових переходах II-го порядку – змінюються *тиск і температура*.

Фазова рівновага – це рівновага, яка виникає в процесі переходу речовини з однієї фази в іншу без зміни хімічного складу фаз.

Умова термодинамічної рівноваги між фазами визначається **правилом фаз Гіббса**, яке є основним законом фазової рівноваги: сума чисел ступенів свободи і фаз дорівнює числу компонентів системи, збільшеному на два:

$$C = K - \phi + 2, \quad (3.1)$$

де K – кількість компонентів;

ϕ – число фаз;

C – число ступенів свободи, або кількість незалежних змінних (температура, тиск, концентрація компонентів), які можна в певних межах змінювати так, щоб кількість і природа фаз у системі не змінювалась.

В рівноважній системі температура, тиск, а також хімічні потенціали кожного компонента в усіх фазах однакові.

Стан кожної фази визначається температурою, тиском і концентрацією всіх незалежних компонентів.

Основною характеристикою фазових перетворень є **температура**, при якій фази перебувають у стані рівноваги. При сталих значеннях температури і тиску фазові переходи відбуваються зворотно.

Якщо рідина перебуває у стані рівноваги зі своєю парою при P і $T = \text{const}$, то ізобарні потенціали пари (G_n) і рідини (G_p) будуть рівні між собою:

$$G_n = G_p \quad (3.2)$$

При збільшенні температури, тиск пари відповідно зросте на певну величину і G_n, G_p також зміняться.

Залежність зміни **термодинамічних потенціалів** від зміни відповідних **параметрів** в системі при **фазових переходах** вивчали вчені Клаузіус і Клапейрон.

4. Рівняння Клаузіуса – Клапейрона, яке враховує зміну **ентропії при фазовому переході**, має вигляд:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (3.3)$$

де dP – зміна тиску;

dT – зміна температури;

ΔS – зміна ентропії;

ΔV – зміна об'єму.

Якщо замінити зміну ентропії при фазову перехіді на відношення $\left(\frac{L}{T}\right)$, де L – скрита теплота фазового переходу, то одержимо рівняння Клаузіуса – Клапейрона у вигляді:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_n - V_p)} = \frac{L}{T\Delta V}, \quad (3.4)$$

де V_n – об'єм пари;

V_p – об'єм рідини.

Це рівняння пов'язує тиск і температуру і справджується для будь-якого фазового переходу першого роду.

2. Для **процесів випаровування** рідин рівняння Клаузіуса – Клапейрона має вигляд:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{L}{RT^2} \quad (3.5)$$

де R – універсальна газова стала;

T – температура, К.

Так як L , R , T завжди додатні, то похідна $\frac{d \ln P}{dT}$ також додатна, а це означає, що **при збільшенні T , збільшується тиск пари над рідиною.**

3. Для **процесів плавлення** рівняння Клаузіуса – Клапейрона має вигляд:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{T\Delta V}{L} = \frac{T(V_p - V_T)}{L} \quad (3.6)$$

де V_p – об'єм речовини в рідкому стані;

V_T – об'єм речовини в твердому стані.

Знак похідної $\frac{dP}{dT}$ залежить від знаку змін об'єму під час плавлення, якщо $V_p > V_T$, то $\Delta V > 0$ і $\frac{dP}{dT} > 0$ (тобто, **із збільшенням тиску температура плавлення підвищується**).

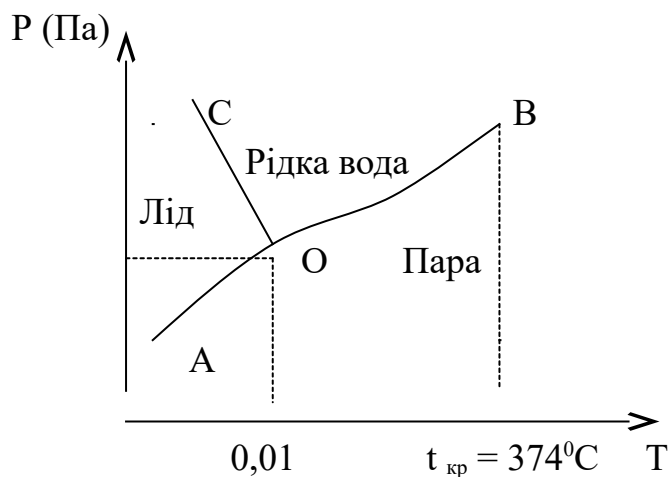
Якщо $V_p < V_T$, то $\Delta V < 0$ і $\frac{dP}{dT} < 0$ (і **із збільшенням тиску температура плавлення знижується**).

Рівняння Клаузіуса – Клапейрона має велике практичне значення при проектуванні парових котлів, вакуум – апаратів та іншої апаратури.

§ 2. Діаграма стану однокомпонентної системи (води)

Під час вивчення фазових рівноваг широко застосовують метод діаграм стану. Діаграму, що виражає залежність стану системи та її фазових рівноваг від зовнішніх умов або складу системи, називають *діаграмою стану*.

Будують діаграми стану за дослідними даними. Розглянемо графічну залежність фазового стану однокомпонентної системи (води), від зовнішніх умов (P та T).



мал. 1. Діаграма стану води.

На діаграмі стану води є три лінії AO , BO і CO , які перетинаються в одній точці O та розділяють всю діаграму на три частини. Крива AO виражає залежність тиску насиченої пари над льодом від температури, її називають *кривою сублімації*.

Крива BO показує залежність тиску насиченої пари над рідкою водою від температури, цю криву можна характеризувати і так, як залежність температури кипіння води від тиску. Її називають *кривою випаровування*. Кожній температурі рідини відповідає свій тиск насиченої пари. Крива BO обривається при температурі рівній 374°C , так як ця температура відповідає критичній температурі води, а при більш високій температурі рідка вода вже не може існувати.

Криву CO можна визначити, як залежність температури плавлення льоду або температури замерзання води від зовнішнього тиску. Її називають *кривою плавлення*. Вона має невеликий нахил вліво, бо з підвищенням тиску температура плавлення льоду знижується. Це пов'язано з тим, що при переході речовини у твердий стан об'єм зменшується.

Розглянуті криві AO , BO і CO відповідають переходу води з одного фазового стану в інший. Області обмежені цими кривими, відповідають

умовам існування однієї фази. При тиску і температурах, які є в області АОС, вода може існувати тільки у вигляді льоду; область ВОС відповідає рідкій воді, а область АОВ – парі.

Всі криві пересікаються в точці О, яка відповідає рівновазі трьох фаз:

лід \longleftrightarrow рідка вода \longleftrightarrow пара

Ця точка отримала назву потрійної точки і координати її чітко виділені. У потрійній точці системи число компонентів $K = 1$, число фаз $\Phi = 3$ та за правилом фаз число степенів свободи буде дорівнювати:

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$$

Розраховуємо число степенів свободи для точок, які лежать на кривих. Для цих точок $K = 1$ і $\Phi = 2$, тому

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Це означає, що якщо змінюється який-небудь один параметр (Р і Т), то для збереження рівноваги другий параметр повинен змінитися в залежності від першого. Для точки, яка лежить в одній з областей, $K = 1$ та $\Phi = 1$ і число степенів свободи складає

$$C = K - \Phi + 2 = 1 - 1 + 2 = 2$$

Приведена фазова діаграма води розрахована для області низьких тисків. З збільшенням тиску води з'являються нові кристалічні фази і відповідно ускладнюється діаграма.

§ 3. Вода та її властивості

Вода – найпоширеніша і найголовніша хімічна речовина для живих організмів і є частина середовища, у якому живе людина. Найважливіша властивість води – це здатність розчиняти велику кількість інших речовин з утворенням розчинів, які мають важливе значення для перебігу різних життєвих процесів.

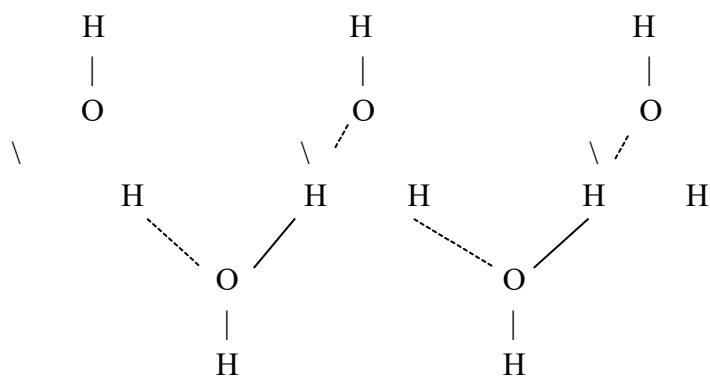
Тільки океани містять $1,4 \cdot 10^9$ км³ води, яка являє собою розчин, що вміщує тисячі компонентів: органічні речовини, комплексні неорганічні йони, йони металів та неметалів. Саме в такому розчині вперше виникли живі організми. З нього вони одержали необхідні йони і молекули, що дали змогу в процесі еволюції багатьом з них залишити водне середовище. Водний розчин у живих організмах при цьому зберігся у вигляді міжклітинної рідини, плазми крові. В організмі дорослої людини вміст води становить близько 70 мас. % з них в кістках ≈ 20 мас. %, в тканинах головного мозку ≈ 85 мас. %. Вода є тим середовищем, в якому відбуваються хімічні процеси, що забезпечують життєдіяльність організмів.

Вода сприяє проходженню в організмах різних реакцій обміну речовин (гідратації, гідролізу, травлення, набрякання, кровотворення та ін.), де вона виконує функції транспортування речовин до різних органів.

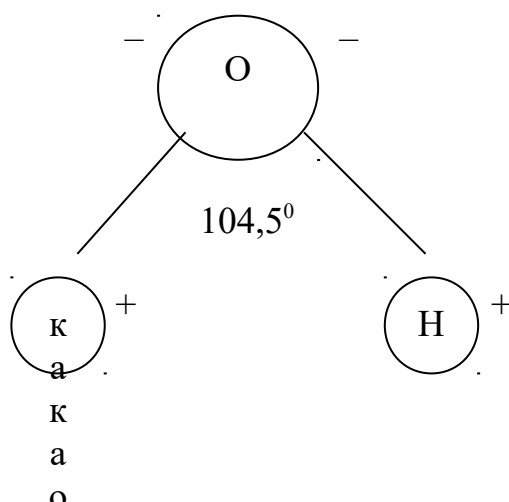
Вода незвичайна і в тому відношенні, що у неї як у твердому, так і у рідкому стані найближчих сусідніх молекул біля кожної молекули дорівнює приблизно чотирьом. Молекули води у твердому стані зв'язані між собою водневими зв'язками і утворюють тетраедри. У кристалічній структурі льоду атоми розміщені один від одного відносно далеко, що узгоджується з меншою густиною у порівнянні з водою.

Особливості біологічних процесів в живих організмах визначаються фізичними і хімічними властивостями води. У більшості речовин при переході з рідкого стану в твердий густина зростає і об'єм зменшується. У води, навпаки, густина льоду при $0^{\circ}\text{C}/\text{см}^3$, а густина рідкої води рівна $1 \text{ г}/\text{см}^3$. Ця особливість зумовила виникнення живих організмів у їх нинішніх формах існування, бо якби лід не плавав на поверхні води, а опускався на дно, то форми існування багатьох речовин живих організмів відрізнялися б від сьогоднішніх. Об'єм води при замерзанні зростає, густина води при нагріванні від 0°C до 4°C також підвищується, а для інших речовин з підвищенням температури густина зменшується.

Більшість аномальних властивостей води пояснюється існуванням між молекулами води водневих зв'язків (мал. 1) і будовою самих молекул води (мал. 2).

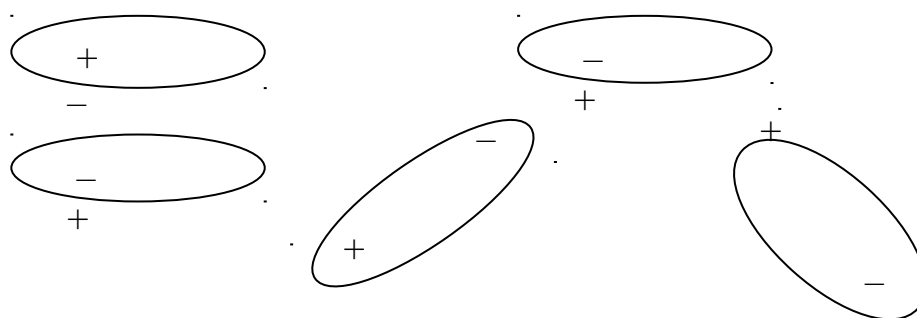


Мал. 2. Схема водневих зв'язків між молекулами води.



Мал. 3. Будова молекули води.

Молекули води складаються з двох атомів Гідрогену і одного атома Оксигену, які розміщені між собою під кутом $104,5^\circ$. Оскільки атоми Оксигену мають вищу електронегативність ніж атоми Гідрогену, то електрони від атомів Гідрогену будуть зміщені до атомів Оксигену, внаслідок чого атоми Гідрогену набувають позитивного заряду, а атом Оксигену – негативного. В результаті цього молекули води набувають полярності, що є причиною утворення гідратної оболонки йонів при розчиненні у воді електролітів і утворення з молекул води більш складних асоціатів (мал. 3).



Мал. 4. Схема взаємодії полярних молекул.

Вода незвичайна і в тому відношенні, що у неї як в твердому, так і в рідкому стані біля кожної молекули знаходяться чотири сусідніх молекули.

При замерзанні води водневі зв'язки між молекулами розташовуються до вершин тетраедру, утворюється кристалічна структура льоду, в якій містяться пустоти, розміри яких перевищують розміри молекул води. При плавленні льоду його структура руйнується, пустоти заповнюються молекулами води і густина збільшується. Тому об'єм води, що утворюється при плавленні льоду буде меншим за об'єм льоду. При нагріванні води вище 4°C починає переважати тепловий рух молекул, об'єм води збільшується, а густина зменшується. При 4°C густина води максимальна.

За міцністю водневий зв'язок займає проміжне місце між енергією Ван-дер-Ваальса та енергією йонного зв'язку. Максимальна кількість водневих зв'язків між молекулами води повинна бути такою, щоб вони не викликали великого відхилення від кута тетраедра $109^\circ28'$.

За фізичними властивостями вода різко відрізняється від інших гідридів неметалів IV групи періодичної системи (H_2Se , H_2Tl , H_2S):

1) У неї набагато вищі $t_{\text{кип}}$ і $t_{\text{пл}}$.

$$t_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{O}) = 100^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{пл}}(\text{H}_2\text{O}) = 0^\circ\text{C},$$

а у H_2S і H_3Se $t_{\text{кип}}$ і $t_{\text{пл}}$ відповідно рівні:

$$t_{\text{пл}}(\text{H}_2\text{S}) = -85,5^\circ\text{C}; \quad t_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{S}) = -60,3^\circ\text{C},$$

$$t_{\text{пл}}(\text{H}_2\text{Se}) = -65,7^\circ\text{C}; \quad t_{\text{кип}}(\text{H}_2\text{Se}) = -41,5^\circ\text{C}.$$

Це пов'язано з тим, що у рідкій воді утворюються асоціати, які перетворюються у більш складніші агрегати.

2) Вода має велику **теплоємність**. Це пояснюється тим, що розташовані поруч молекули води утримуються водневими зв'язками і певна кількість теплоти витрачається на їх руйнування.

Висока теплопровідність води дає змогу рівномірно розподіляти теплоту між тканинами організму.

При переході води з рідкого стану у газоподібний поглинається велика кількість теплоти, що дає можливість організму звільнитися від надлишку теплоти шляхом її випаровування через шкіру.

3) Вода має високу діелектричну проникність ($\epsilon = 81$) і тому вона є добрим розчинником для більшості органічних і неорганічних речовин.

Таким чином, унікальні властивості води зумовлюють її участь у всіх біохімічних процесах, що відбуваються у живому організмі.

§ 4. Розчини, їх загальна характеристика

Розчинами називають гомогенні термодинамічно стійкі системи, що складаються з двох і більше компонентів. Склад компонентів може змінюватись у межах, допустимих розчинністю.

Розчинником називають середовище, в якому розчинні речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або йонів.

Насичений розчин – це розчин, що перебуває у рівновазі з розчиненою речовиною.

Ненасичений розчин – це розчин, в якому концентрація насиченої речовини менша ніж в насиченому.

Перенасичений розчин утворюється якщо при певній температурі в ньому міститься більше розчиненої речовини ніж це зумовлено межею розчинення.

Розрізняють газоподібні, рідкі та тверді розчини. **Газоподібні розчини** – це суміші газів. Повітря – це газовий розчин азоту, кисню, диоксиду Карбону, водяних парів та ін. **Рідкі розчини** – це суміші рідин або розчини твердих речовин і газів у рідинах. **Тверді розчини** – це тверді фази, що одержуються при охолодженні рідких розплавів.

Під **істинним розчином** розуміють гомогенну (однорідну) систему змішаного складу, утворену не менш ніж двома незалежними компонентами.

Хімічний склад і фізичні властивості розчину однакові в усьому об'ємі. Важлива характеристика розчину – його склад та концентрація компонентів.

Вміст розчиненої речовини виражають безрозмірними одиницями (долі, проценти) і розмірними величинами – **концентраціями**. Розглянемо найбільш розповсюдженні способи вираження концентрації речовини (параметри розчинника позначимо індексом **a**, а розчинених речовин – **b**, **c** і тощо).

У міжнародній системі одиниць СІ під терміном моль розуміють кількість речовини, що має стільки визначених умовних частинок, скільки атомів міститься у 0,012 кг Карбону ^{12}C . Під умовними одиницями розуміють молекули, йони, електрони, долі молекул та йонів. Якщо застосовуємо термін “моль”, то необхідно завжди зазначати, про які умовні частинки йдеться. Наприклад, 1 моль молекул сульфатної кислоти, 0,1 моля йонів Феруму, тощо. Кількість речовини позначають **n** і записують: **n** (H_2SO_4) = 1 моль, **n** (Fe^{2+}) = 0,1 моль.

Масова доля (ω_1) розчиненої речовини – це відношення маси розчиненої речовини B (m_i) до загальної маси розчину ($\sum m$):

$$\omega_s = \frac{m_i}{\sum m} \quad (3.7)$$

Величина масової долі виражається як у долях одиниці, так і у процентах (%), проміле (‰), мільйонних долях (млн. $^{-1}$). Так, масова доля NaCl у розчині, одержаному змішуванням 0,9 г NaCl із 99,1 г H_2O : $\omega = 0,009 = 0,9\% = 9\text{‰} = 9000 \text{ млн.}^{-1}$.

Молярна доля (N_B) – це відношення кількості молів розчиненої речовини B до загальної кількості молів ($\sum n_i$) розчину:

$$N_B = \frac{n_B}{\sum n_i} \quad (3.8)$$

де n_B – кількість розчиненої речовини (моль), n_i – кількість кожного компонента розчину (моль). Молярна доля N_B може бути вираження в долях одиниці, процентах (%) – сотих долях; проміле (‰) – тисячних долях; млн. $^{-1}$ – мільйонних долях.

Об'ємна доля (φ_i) – це відношення об'єму розчиненої речовини B (V_i) до суми об'ємів $\sum V$ компонентів системи:

$$\varphi_i = \frac{V_i}{\sum V} \quad (3.9)$$

Ця величина виражається як у долях одиниці, так і у %, ‰, млн. $^{-1}$. Об'ємною долею характеризують склад газових сумішей.

Молярна концентрація (C_B) – це відношення кількості молів розчиненої речовини B (n_B) до об'єму розчину:

$$C_B = \frac{n_B}{V_{p-ny}} = \frac{b}{M_B \cdot V_{p-ny}} \quad (3.10)$$

де n_B – кількість молів розчиненої речовини,

b – маса розчиненої речовини, г;

M_B – її молярна маса, г/моль.

Молярна концентрація виражається в одиницях: моль/м³, моль/дм³, моль/л. Замість позначень моль/дм³ або моль/л можливе позначення M . Наприклад, 1 M HCl; 0,4 M КОН. Термін молярність не вживають, але користуються термінами молярний, одномолярний.

Моляльна концентрація (m_B), моляльність – це відношення кількості молів n_B розчиненої речовини B (моль) до маси розчинника a (кг):

$$m_B = \frac{n_B}{a}, \quad (3.11)$$

або
$$m_B = \frac{b}{M_B \cdot a} \quad (3.12)$$

де a – маса розчинника, кг;

b – маса розчиненої речовини, г;

M_B – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

Одномоляльний розчин – 1 моль речовини розчинений у 1 кг розчинника, моль/кг. Формулу (3.12) можна записати у вигляді:

$$m_B = \frac{b \cdot 1000}{M_B \cdot a}, \quad (3.13)$$

і моляльна концентрація визначається числом молів розчиненої речовини в 1000 г розчинника. В аналітичній практиці для характеристики складу розчину застосовують молярну масу еквівалента. Спочатку з'ясуємо згідно з Сі поняття молярної маси речовини та фактора еквівалентності.

Молярна маса речовини B [$M(B)$] є маса 1 моля цієї речовини. Вона дорівнює відношенню маси (m) речовини B до її кількості в молях:

$$M(B) = \frac{m_{(B)}}{n_{(B)}} \quad (3.14)$$

Основна одиниця молярної маси – кг · моль⁻¹.

Фактор еквівалентності $f_{екв}$ – число, що вказує, яка доля умовної частинки речовини B реагує (еквівалентна) з одним йоном водню в певній кислотно-основній реакції або з одним електроном в певній окисно-відновній реакції. Значення фактора еквівалентності може змінюватись залежно від зміни реакції, в якій бере участь певна речовина.

Молярною масою еквівалента ($M_{екв}$) речовини B називають масу 1 моля еквівалента цієї речовини, яка дорівнює добутку фактора еквівалентності на молярну масу речовини B : $M_{екв} = f_{екв} \cdot M(B)$ (г · моль⁻¹). Раніше молярну масу еквівалента називали грам-еквівалентом.

Молярна концентрація еквівалента (нормальність) – це число еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в 1 л розчину.

$$C_E = \frac{b}{M_E \cdot V_p} \quad (3.15)$$

де b – маса розчиненої речовини, г;
 V – об'єм розчину, л.

Якщо досліди з розчинами проводять у неізотермічних умовах, то їх склад визначають моляльністю, молярними або масовими долями. Ці три кількісні характеристики складу не залежать від температури.

§ 5. Сучасні уявлення про природу утворення розчинів

У процесі розвитку вчення про розчини були розроблені дві теорії: фізична й хімічна. Згідно з фізичною теорією (С. Арреніуса, В. Оствальда, В.Нернста Я.Вант-Гоффа), процес розчинення розглядають як рівномірний розподіл частинок однієї речовини в інший і не враховують можливої взаємодії між ними.

Хімічна теорія (Д.І. Менделєєва, І.А. Каблукова, М.С. Курнакова) розглядає розчини як системи, що утворилися з частинок розчинника, розчиненої речовини і нестійких хімічних сполук і утворюються у розчині між частинками розчинника та розчиненої речовини, за рахунок хімічної взаємодії між компонентами.

Сучасна теорія розчинів об'єднує фізичну та хімічну точки зору і розглядає процес розчинення як довільний процес взаємодії між частинками різної полярності. Полярність молекул кількісно характеризують електричним моментом диполя. Полярними розчинниками є кислоти, спирти, ефіри, кетони та ін. Найбільший момент диполя має вода ($\mu = 6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), тому вона є добрим розчинником різних полярних сполук. Встановлено, що неполярні речовини добре розчиняються у неполярних розчинниках (C_6H_6 , CS_2 , CCl_4), а у полярних погано. Процес руйнування кристалічної ґратки твердого тіла під час розчинення супроводжується охолодженням системи, тому що для цього необхідна енергія. Але поряд з цим процесом відбувається процес сольватації (гідратації), який супроводжується виділенням теплоти. Тому, загальний тепловий ефект буде складатися з суми теплот розчинення і сольватації:

$$Q = Q_p + Q_c \quad (3.16)$$

Якщо $Q_p > Q_c$, то тепло поглинається і ентальпія системи (H) зростає, а якщо $Q_p < Q_c$, то тепло виділяється і ентальпія (H) зменшується.

Процес утворення розчинів відбувається зі збільшенням безладдя у системі, тобто з підвищенням ентропії ($\Delta S > 0$) і зменшенням вільної енергії системи (енергії Гіббса) згідно з рівнянням

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G < 0. \quad (3.17)$$

Якщо процес розчинення відбувається при $\Delta H > 0$ (ендотермічний процес), то він обов'язково буде зв'язаний зі збільшенням ентропії і різниця між ентальпійним (ΔH) та ентропійним ($T\Delta S$) факторами буде мати від'ємний знак ($\Delta G < 0$).

Розчинення у рідинах твердих речовин супроводжуються такими процесами: полярні молекули розчинника орієнтуються навколо частинок розчиненої речовини і утворюються нові йон-дипольні зв'язки, відбувається руйнування кристалічної решітки розчиненої речовини і перехід її у рідкий стан. За рахунок дифузії молекули розчиненої речовини рівномірно розподіляються у всьому об'ємі рідкої фази і виникає хімічна взаємодія між молекулами розчиненої речовини і розчинника, що супроводжується утворенням сольватів (кристалогідратів).

Якщо між молекулами розчиненої речовини і розчинника відсутня хімічна взаємодія, то теплота розчинення (ΔH_p) буде додатною, а якщо така взаємодія виникає, то загальна зміна ентальпії може бути як додатною ($\Delta H_p > 0$), так і від'ємною ($\Delta H_p < 0$). Тобто теплота розчинення залежить від природи компонентів системи і концентрації розчину.

Теплота розчинення – це кількість теплоти, що поглинається або виділяється при розчиненні 1 моля речовини.

Якщо при розчиненні теплота поглинається, то теплота розчинення $\Delta H_p < 0$, а якщо виділяється, то $\Delta H_p > 0$.

Кількісно розчинність визначають вмістом речовини у насиченому розчині. Найчастіше розчинність виражають кількістю г речовини в 100 г розчинника.

При розчиненні газів у рідинах, ентропія зменшується ($\Delta S_p < 0$), оскільки газоподібний стан характеризується більшим безладдям, ніж рідина.

Розчини, утворення яких з компонентів не супроводжується зміною об'єму системи, а також тепловими ефектами $\Delta V_p = 0$ і $\Delta H_p = 0$, називають **ідеальними** і їх властивості не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються лише концентрацією. Таким чином, єдиною причиною утворення ідеальних розчинів (як і утворення газоподібних сумішей) є збільшення ентропії при їх утворенні. Ентропія зростає внаслідок вирівнювання концентрації за рахунок дифузії.

До моделі ідеального розчину наближаються безмежно розбавлені розчини. У них концентрація розчиненої речовини занадто мала і її молекули

знаходяться на відносно великій відстані, тому взаємодією між частинками розчиненої речовини і розчинника можна знехтувати.

Але із зростанням концентрації розчиненої речовини прості закономірності, що характерні для безмежно розбавлених розчинів, починають ускладнюватися у зв'язку зі посиленням взаємодії між частинками.

§ 6. Розчини газів у рідинах

На розчинність газів в рідинах впливає природа газу та розчинника, температура, тиск, можливість утворення хімічних сполук при взаємодії газу з розчинником, наявність домішок електролітів.

Газ тим краще буде розчинятись у розчиннику, чим більша взаємодія між ним і розчинником.

Кількісною характеристикою розчинення газу в рідині є *коефіцієнт адсорбції*, який показує, скільки об'ємів газу розчинено в одному об'ємі рідини при 0°C і парціальному тиску цього газу на рідину.

При наявності у рідині електролітів, розчинність газів знижується. Якщо газ хімічно не взаємодіє з розчинником, то залежність розчинності газів від тиску пояснює закон *Генрі – Дальтона*: **в розведених розчинах розчинність газів пропорційна їх парціальному тиску над розчином.**

$$m = k P \quad (3.18)$$

де m – маса газу, що розчиняється в 1 л розчинника;

P – тиск газу над розчином;

k – стала Генрі, яка залежить від природи газу і розчинника.

Закон Генрі виконується, коли процес розчинення не супроводжується дисоціацією молекул.

Коли між молекулами газу і розчинником, присутні сили міжмолекулярної взаємодії, то кількісну залежність розчинності газів від температури за невеликих тисків пояснює рівняння *Клаузіуса – Клапейрона*:

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (3.19)$$

де N_1, N_2 – мольні частки розчинності при температурах T_1 і T_2 .

Розчинність газів при $P = \text{const}$ зменшується з підвищенням температури і описується рівнянням ізобари розчинності:

$$\lg m = a - b/T, \quad (3.20)$$

де T – абсолютна температура;

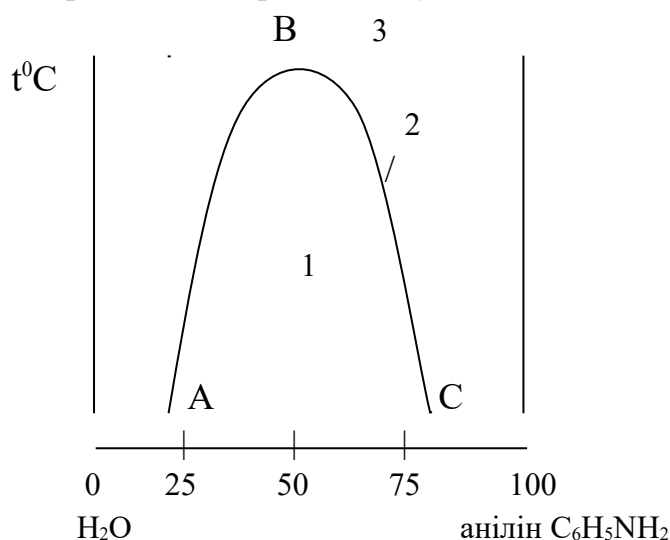
a і b – сталі величини.

Залежність $\lg m$ від $1/T$ є лінійною.

§ 7. Взаємна розчинність рідин

Рідини можуть розчинятись одна в одній: *необмежено*, *обмежено* або зовсім не розчинятись.

Розглянемо як відбувається процес обмеженого взаємного розчинення (мал. 5) на прикладі діаграми стану системи анілін – вода.



Мал. 5. Діаграма стану анілін – вода.

Якщо рідини *обмежено* розчиненні одна в одній, то в системі буде знаходитись дві фази, між якими є межа поділу (енергетичний бар'єр). На діаграмі виділяються три області, які характеризують механізм змішування цих рідин:

1 область – рідини не змішуються, тут існує дві фази: анілін – вода.

2 область – в точках на привії АВС знаходиться насичений розчин одного компонента в іншому.

Частина кривої **AB** характеризує насичений розчин аніліну у воді, ця крива показує залежність складу водного шару від температури, а частина кривої **BC** – ненасичений розчин води в аніліні, це крива залежності складу анілінового шару від температури.

3 область – рідини повністю змішуються між собою і утворюють розчин.

З підвищенням температури збільшується кінетична енергія молекул і зростає взаємна розчинність рідин. При деякій температурі настає безмежна

розчинність, межа поділу між рідинами зникає, утворюється одна фаза. Така температура називається **критичною температурою розчинності** (т.В).

Для системи анілін – вода критична температура розчинності настає при $t = 168^{\circ}\text{C}$.

§ 8. Дифузія. Швидкість дифузії

Дифузія – це довільний процес поступового проникнення, частинок однієї речовини між молекули іншої під впливом їх теплового руху, внаслідок чого відбувається, вирівнювання концентрації розчиненої речовини по всьому об'єму розчину.

Дифузія розчиненої речовини відбувається в напрямку з розчину вищої концентрації у розчин нижчої концентрації.

Здатність речовин до дифузії визначається коефіцієнтом дифузії ***D***, який **кількісно дорівнює кількості речовини, що проходить через одиницю площі за одиницю часу при градієнті концентрації рівній одиниці**.

Явище дифузії тісно пов'язане з тепловим рухом частинок.

Ейнштейн показав, що коефіцієнт дифузії залежить від властивостей дисперсійного середовища і розмірів дифундуючих частинок, cm^2/c :

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rNa}, \quad (3.21)$$

де R – універсальна газова стала;

η – в'язкість середовища;

Na – число Авогадро;

r – радіус частинки.

З рівняння Ейнштейна видно, що чим більший радіус частинок, тим менший коефіцієнт дифузії.

Коефіцієнт дифузії прямо пропорційний температурі, і з підвищенням температури зростає інтенсивність броунівського руху і дифузії.

Дифузія можлива при наявності дефектів кристалічної структури твердої речовини.

На швидкість дифузії впливає:

- 1) маса дифундуючих частинок – чим менша маса частинок, тим більша їх швидкість;
- 2) температура – чим вища температура, тим більша швидкість дифузії;
- 3) різниця концентрації сусідніх шарів рідини – чим більша різниця концентрацій, тим більша дифузія.

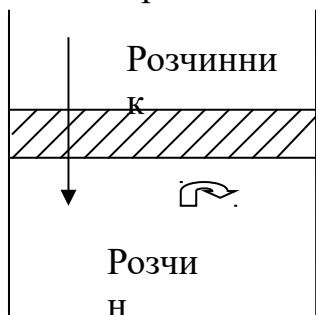
Явище дифузії відіграє важливу роль у життєдіяльності організмів. З дифузією пов'язані процеси перенесення поживних речовин до клітин в живих організмах, що відіграє важливу роль у їх життєдіяльності.

§ 8. Осмос. Осмотичний тиск

Осмозом називають односторонню дифузію розчинника в розчин через напівпроникну перегородку.

Напівпроникною перегородкою – (мембраною) можуть бути целофанові плівки, природні плівки, стінки клітин, пергамент, протоплазма клітин і т. д. Через ці плівки можуть проникати лише молекули розчинника і не можуть проникати молекули розчиненої речовини.

Наприклад, завдяки осмосу відбувається проникнення поживних речовин крізь стінки тканини в живих організмах, мал. 6.

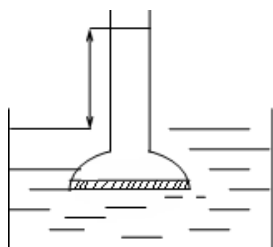


Мал.6 Схема дифузії розчинника в розчин через напівпроникну перегородку

Але у природі не існує ідеальних мембран, які б пропускали лише молекули розчинника і не пропускали б молекули розчиненої речовини. Всі вони лише деякою мірою затримують молекули розчиненої речовини. Проникнення молекул розчинника крізь мембрану відбувається в обох напрямках і з чистого розчинника в розчин і навпаки, тому вважати осмос односторонньою дифузією не зовсім правильно.

Явище осмосу можна спостерігати на приладі осмометра, мал. 7:

в широку посудину 1 наливають розчинника(води), а в посудину 2 – розчину цукру. Дно посудини 2 являє собою напівпроникну перегородку 3 (целофан), яка пропускає розчинник і не пропускає молекули розчиненої речовини (сахарози).



Мал.7 Осмометр осмотичним. Чим більше значення гідростатичного тиску h , тим більший осмотичний тиск. Отже, осмотичний тиск розчину

Внаслідок осмосу розчинник з посудини 1 переходить в посудину 2. Рівень рідини в посудині 2 підіймається до певної висоти h , при якій встановлюється динамічна рівновага, тобто швидкості переходу розчинника в розчин і навпаки, стають рівними. При цьому процес осмосу припиняється. Цей гідростатичний тиск, називають

чисельно дорівнює додатковому тиску, який необхідний для припинення осмосу:

$$\pi = h \cdot \rho \quad (3.22)$$

де π – осмотичний тиск;

h – висота, стовпа рідини у трубці;

ρ – густина рідини.

Я.Г.Вант – Гофф, вивчаючи осмотичні явища розбавлених розчинів, помітив, що осмотичний тиск таких розчинів підлягає законом ідеальних газів Бойля – Маріотта і Гей – Люссака і його можна визначати за рівнянням Клапейрона – Менделєєва:

$$\pi = \frac{n}{V} RT \quad (3.23)$$

де n – число молів розчиненої речовини;

V – об'єм розчину;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура.

Оскільки відношення кількості молів розчиненої речовини n до об'єму розчину V , дорівнює молярній концентрації, (C моль/м³):

$$C = \frac{n}{V}, \quad (3.24)$$

то підставивши у формулу (3.23) значення C з формули (3.24), одержимо:

$$\pi = CRT \quad (3.25)$$

Рівняння (3.25) є математичним вираженням закону осмотичного тиску Вант – Гоффа і справедливе лише для дуже розбавлених розчинів неелектролітів, і з нього випливає, що **осмотичний тиск прямопропорційний концентрації розчину і температурі**.

Вант–Гофф в 1885р. *запропонував закон*, який носить його ім'я : осмотичний тиск розчину дорівнює тиску, який мав би місце, коли б розчинена речовина перебувала б в газоподібному стані при тій самій, що і розчин, температурі і в тому самому об'ємі.

Отже, **осмотичний тиск** – це властивість системи, яка складається з речовини, розчинника і напівпроникної перегородки. Замінивши в формулі (3.25) молярну концентрацію C на відношення $\frac{m}{M}$, одержуємо рівняння за яким можна визначити молярну масу речовини:

$$\pi = \frac{m}{M} RT, \quad (3.26)$$

звідси

$$M = \frac{mRT}{\pi}, \quad (3.27)$$

де m – маса розчиненої речовини в г, що міститься в 1 л розчину;

M – молярна маса речовини.

Усі процеси обміну речовин у клітинах пов'язані з явищем осмосу і вперше це явище було вивчене вченим ботаніком В.Пфедфером.

Осмотичний тиск має велике значення в процесах життєдіяльності рослин і тварин, так як тканини клітин організмів – це ті самі напівпровідникові перегородки, крізь які відбуваються осмотичні процеси.

Наприклад, завдяки осмосу вода разом з поживними речовинами піднімається в рослинах від кореневої системи по стовбурах дерев і стеблах рослин.

Осмотичний тиск плазми крові людини дорівнює $8,1 \cdot 10^5$ Па. Такий самий тиск створює 0,9% - й розчин NaCl, який називають **фізіологічним розчином**. Якщо в організмі порушується водно сольова рівновага і осмотичний тиск крові, то виникає відчуття спраги.

У клітинах живих організмів сталий осмотичний тиск підтримують і регулюють потові залози, водообмін в організмі, який пов'язаний з осмотичним тиском у клітинах, контролюють нирки.

При консервуванні харчових продуктів застосовують концентровані розчини солі і цукру, внаслідок чого вода виходить із продуктів і вони зморщуються (**плазмоліз**).

Явище плазмолізу спостерігається при виробництві різних джемів, варення.

Метод визначення осмотичного тиску розчинів називають осмометрією і часто використовують для визначення молярних мас високомолекулярних сполук. Так була визначена молекулярна маса гемоглобіну (68000).

Для розчинів неелектролітів залежність їх колегативних властивостей (ΔP , $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{зам}}$, $P_{\text{осм}}$) від концентрації розчиненої речовини є лінійною і не залежить від її хімічної природи.

Лінійна залежність спостерігається лише для дуже розведених розчинів, в яких відсутня взаємодія між молекулами речовини і розчинника. Із збільшенням концентрації розчинів неелектролітів відхилення колегативних властивостей від лінійної залежності зростає.

§ 9. Ізотонічні розчини

Розчини, які мають однаковий осмотичний тиск, називають **ізотонічними**.

Експериментальні дані зміни тиску пари (ΔP), осмотичного тиску π , збільшення температури кипіння ($\Delta t_{\text{кип}}$) чи зниження температури замерзання розчинів ($\Delta t_{\text{зам}}$) для електролітів більші за теоретично обчисленні за

відповідними законами Рауля і Вант – Гоффа. Тому для оцінки міри відхилення цих розчинів від ідеальних Я.Г.Вант – Гофф запропонував ввести ізотонічний коефіцієнт i , який показує у скільки разів експериментальні значення ΔP , $\Delta t_{зам}$, $\Delta t_{кип}$, π більші за відповідні теоретично обчисленні за рівняннями Рауля і Вант–Гоффа, якщо концентрації розчинів однакові:

$$i = \frac{\Delta P_{експер.}}{\Delta T_{теор.}} = \frac{\Delta t_{кип.експ.}}{\Delta t_{кип.теор.}} = \frac{\Delta t_{зам.експ.}}{\Delta t_{зам.теор.}} = \frac{\pi_{осм.експ.}}{\pi_{осм.теор.}}, \quad (3.28)$$

а для розчинів електролітів осмотичний тиск рівний:

$$\pi_{осм.ел.} = i CRT \quad (3.29)$$

Ізотонічний коефіцієнт „ i ”, вводять в рівняння (3.29) щоб можна було застосувати рівняння Вант – Гоффа до розчинів електролітів.

Розчини електролітів (солей, кислот, гідроксидів) мають більш високий осмотичний тиск, ніж розчини неелектролітів, бо їх молекули дисоціюють на йони і при цьому їх частинна концентрація зростає, між йонами виникають сили взаємодії (притягання і відштовхування). Завдяки їм кількість йонів в розчині дещо зменшується у порівнянні з їх концентрацією при повній дисоціації молекул, а це в свою чергу впливає на відхилення експериментальних даних колегативних властивостей розчинів електролітів. Ізотонічний коефіцієнт для кожного розчину визначають експериментально за зниженням тиску пари або за зниженням температури замерзання чи кипіння розчинів.

Через ізотонічний коефіцієнт можна визначити ступень дисоціації електроліту:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \quad (3.30)$$

де n – число йонів, на яке дисоціює молекула електроліту.

З рівняння (3.29) видно, що осмотичний тиск розчину залежить від його молярної концентрації, тобто тільки від загальної кількості частинок в розчині, і не залежить від їх маси, природи, форми.

Сумарну концентрацію частинок в розчині називається осмотичною концентрацією, і тому:

$$\pi_{осм} = C_{осм} \cdot RT \quad (3.31)$$

Для розчинів неелектролітів $C_{осм} = C_m$

де C – молярна концентрація розчину (моль/л);

а для розчинів електролітів $C_{осм.ел.} > C_m$ на величину ізотонічного коефіцієнта:

$$C_{осм.ел.} = i C_m, \quad \text{а} \quad (3.32)$$

$$\pi_{осм.ел.} = i C_{осм} \cdot RT \quad (3.33)$$

Осмотичну концентрацію $C_{осм}$ можна визначити за формулою:

$$C_{осм} = \frac{\Delta T_{зам}}{K_{кр}},$$

(3.34)

де $\Delta T_{зам}$ – визначають експериментом;

$K_{кр}$ – криоскопічна стала (для водних розчинів $K_{кр} = 1,86$).

Тоді осмотичний тиск $\pi_{осм}$ для розчинів електrolітів буде рівний:

$$\pi_{осм} = \frac{\Delta T_{зам}}{K_{кр}} \cdot RT \quad (3.35)$$

Знаючи $\Delta T_{зам}$ можна розрахувати молярну масу речовини за формулами:

$$1) \text{ для неелектrolіту } M_{ел} = \frac{K_{кр} \cdot m_{р.р} \cdot 1000}{\Delta T \cdot m_{р-ка}}; \quad (3.36)$$

$$2) \text{ для електrolіту } M_{ел} = i \frac{K_{кр} \cdot m_{р.р} \cdot 1000}{\Delta T \cdot m_{р-ка}} \quad (3.37)$$

де $m_{р.р.}$ – маса розчиненої речовини, г;

$m_{р-ка}$ – маса розчинника, г;

$\Delta T_{зам}$ – температура замерзання розчинника і розчину.

Експериментально доведено, що ізотонічний коефіцієнт „ i ” для розчинів електrolітів більший за одиницю і залежить від концентрації розчину.

Із зменшенням концентрації розчину він збільшується і наближається до цілих чисел 2, 3 і 4. Для простих електrolітів (KOH, HCl, KCl і т.д.) $2 > i > 1$, а для складних (K_2SO_4 , $MgCl_2$, і т. д.) $3 > i > 2$.

§ 10. Тиск насиченої пари над розчином. Закон Рауля

При розчиненні речовини в розчиннику між їхніми молекулами виникають сили взаємодії, які перешкоджають випаровуванню розчинника. Тому, якщо порівняти тиск пари над чистим розчином і тиск пари над розчином нелеткої речовини при сталій температурі, то в другому випадку тиск пари буде меншим.

Це було досліджено експериментально в 1887 р. Раулем. Крім того, Рауль довів, *що тиск пари розчинника над розчином не залежить від природи речовини, а залежить лише від мольної частки цієї речовини в розчині (концентрації речовини)*. Чим більша концентрація розчиненої речовини в розчині, тим менший тиск пари розчинника над розчином.

Перший Закон Рауля: відносне зниження тиску насиченої пари над розчином прямо пропорційне мольній частці розчиненої речовини:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N} \quad (3.38)$$

де P_0 – тиск пари розчинника;

P – тиск пари розчину;

n – кількість молів розчиненої речовини;

N – кількість молів розчинника;

$(P_0 - P)$ – зниження тиску пари;

$\frac{P_0 - P}{P_0}$ – відносне зниження тиску пари над розчином;

$\frac{n}{n + N}$ – мольна частка розчиненої речовини.

Перший закон Рауля застосовується для розбавлених розчинів, тому якщо $n \ll N$, то рівняння (3.37) можна спростити:

позначимо $(P_0 - P)$ через ΔP , тоді отримаємо

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n}{n + N} \quad (3.39)$$

звідси знайдемо ΔP :

$$\Delta P = P_0 \cdot \frac{n}{n + N} \quad (3.40)$$

а для розведених розчинів: $\Delta P = P_0 \cdot \frac{n}{N}$ (3.41)

В рівняння (3.41) замість числа молів розчиненої речовини n підставимо $n = \frac{m}{M}$, одержимо рівняння, з якого можна визначити молярну масу розчиненої речовини:

$$\Delta P = P_0 \cdot \frac{m/M}{N} \quad (3.42)$$

звідси

$$M = \frac{P_0 m}{\Delta P \cdot N} \quad (3.43)$$

де m – маса розчиненої речовини, г.

У випадку дисоціації молекул розчиненої речовини у формулу (3.39) вводять ізотонічний коефіцієнт:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{in}{in + N} \quad (3.44)$$

Чим більша концентрація розчину, тим нижчий тиск пари розчинника над розчином.

Закон Рауля справедливий тільки для обмежено розведених розчинів електролітів і нелетких розчинених речовин. Для концентрованих реальних розчинів він не справджується.

§ 11. Кипіння та замерзання розчинів

Наявність розчиненої речовини в розчиннику сприяє підвищенню температури кипіння і зниженню температури замерзання розчинника завдяки силам взаємодії між молекулами. Чим більша кількість молекул розчиненої речовини в розчиннику, тим вища його температура кипіння і нижча температура замерзання.

Вперше це спостерігав в 1748 р. М.В.Ломоносов.

Різницю між температурою кипіння розчину і чистого розчинника називають *підвищенням температури кипіння ($\Delta t_{\text{кип.}}$) розчину*:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = t_{\text{кип. розчину}} - t_{\text{кип. розчинника}} \quad (3.45)$$

А різницею між температурою замерзання чистого розчинника і розчину називається *зниженням температури замерзання ($\Delta t_{\text{зам.}}$) розчину*:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = t_{\text{зам. розчинника}} - t_{\text{зам. розчину}} \quad (3.46)$$

Підвищення $t_{\text{кип.}}$ і зниження $t_{\text{зам.}}$ розчину пов'язане також із зміною тиску пари розчинника над розчином при зміні температури.

Вивчаючи замерзання і кипіння розчинів, Рауль дослідив, що *для розбавлених розчинів неелектролітів підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання пропорційні концентраціям розчинів (закон кріоскопії і ебуліоскопії)*:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = K_{\text{еб}} \cdot C_m \quad (3.47)$$

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K_{\text{кр}} \cdot C_m \quad (3.48)$$

де C_m – моляльна концентрація розчину;

$K_{\text{еб}}$ – ебуліоскопічна стала;

$K_{\text{кр}}$ – кріоскопічна стала.

$$\text{Якщо } C_m = 1, \text{ то: } \Delta t_{\text{кип.}} = K_{\text{еб}} \quad (3.49)$$

$$\text{і } \Delta t_{\text{зам.}} = K_{\text{кр}} \quad (3.50)$$

Тобто, $K_{\text{еб}}$ і $K_{\text{кр}}$ – це сталі, які показують на скільки градусів одномоляльний розчин кипить при вищій температурі, і замерзає при нижчій температурі, ніж чистий розчинник.

$K_{\text{еб}}$ і $K_{\text{кр}}$ залежать тільки від природи розчинника, і не залежать від природи розчиненої речовини і від концентрації розчину.

Підставляючи C_m у формули (3.47), (3.48) одержуємо:

$$\Delta t_{\text{кип.}} = K_{\text{еб}} \cdot \frac{m_{\text{р.р.}} \cdot 1000}{M \cdot m_{\text{р-ка}}} \quad (3.51)$$

$$\Delta t_{зам} = K_{кр} \cdot \frac{m_{р.р.} \cdot 1000}{M \cdot m_{р-ка}} \quad (3.52)$$

З формул (3.51), (3.52) визначають M :

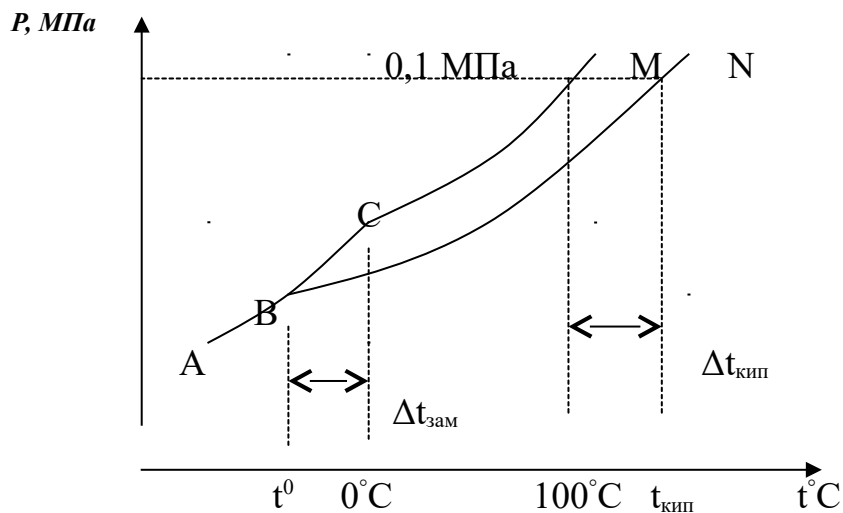
$$M = K_{еб} \cdot \frac{m_{р.р.} \cdot 1000}{\Delta t \cdot m_{р-ка}} \quad (3.53)$$

$$M = K_{кр} \cdot \frac{m_{р.р.} \cdot 1000}{\Delta t_{зам} \cdot m_{р-ка}} \quad (3.54)$$

Молекулярні маси речовин визначають за зниженням температури замерзання (*кріоскопічний метод*) або підвищенням температури кипіння розчинів (*ебуліоскопічний метод*).

Кріоскопічний метод більш точний і більш поширений у лабораторній практиці.

Розглянемо криві тиску пари чистої води і розчину



Мал. 8. Залежність кривих тиску пари розчинника і розчину від температури.

Крива тиску пари над розчином розташована нижче, ніж крива тиску пари чистого розчинника.

Розчин замерзає при нижчій температурі (т. **В**) ніж чиста вода (0°C) на $\Delta t_{зам}$.

При $t^{\circ} = 100^{\circ}\text{C}$ вода закипає при тиску пари $0,1 \text{ МПа}$ (т. **М**), а розчин закипає при деякій $\Delta t_{кип}$, що відрізняється від $t_{кип}$ води на величину $\Delta t_{кип}$.

Всяка рідина починає кипіти при тій температурі, при якій тиск її насиченої пари досягає величини зовнішнього тиску.

Вода кипить при 100°C тому, що при цій температурі тиск її пари дорівнює $101,3 \text{ кПа}$, а щоб тиск пари розчину довести до $101,3 \text{ кПа}$, необхідно нагріти розчин вище 100°C на величину $\Delta t_{кип}$.

Звідси й висновок, що *розчин завжди кипить при вищій температурі, ніж чистий розчинник на величину $\Delta t_{\text{кип.}}$* .

Із закону Рауля випливає, що рідина замерзає тоді, коли тиск її пари дорівнює тиску пари твердої фази.

Чиста вода замерзає при тиску в т. **C** і температурі 0°C , а розчин замерзає при значенні тиску (т. **B**) і температурі нижчій за $t_{\text{зам.}}$ води на величину $\Delta t_{\text{зам.}}$.

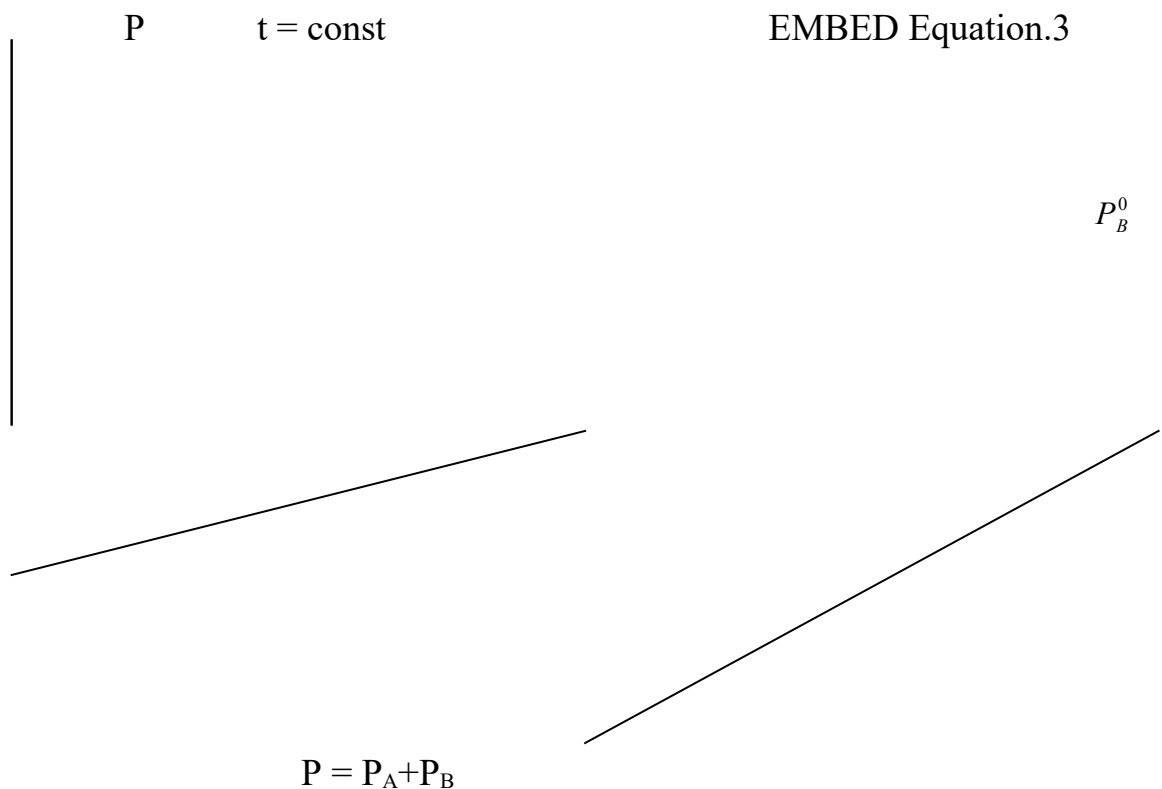
В т. **B** тиск пари льоду дорівнює тиску пари над розчином.

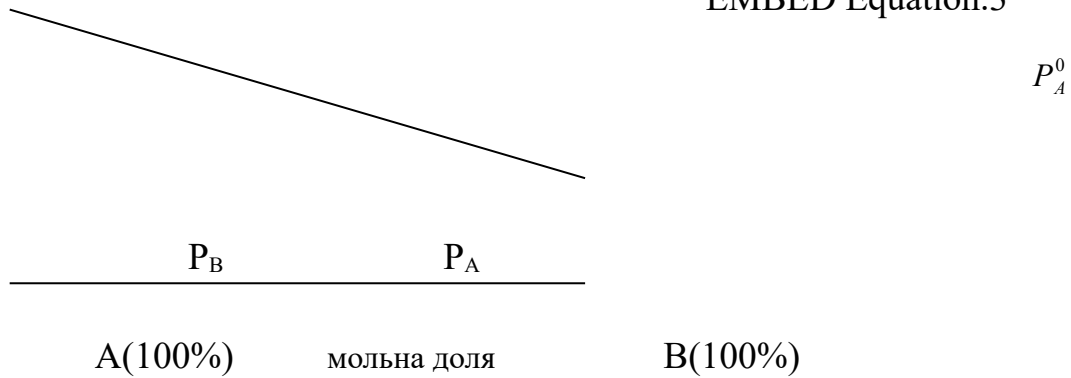
§ 12. Тиск пари над розчином необмежено змішуваних рідин

Розчини можуть утворюватися не лише при розчиненні твердих речовин в рідинах, але й при змішуванні двох летких необмежено змішуваних рідин. Якщо рідини утворюють ідеальний розчин, то тиск пари над розчином буде складатись із суми тисків пари цих двох рідин (А і В) (за законом Рауля).

$$P = P_A + P_B \quad (3.55)$$

Розглянемо діаграму стану залежності тиску пари від складу для ідеального розчину:





Мал. 9. Залежність тиску пари від складу розчину

Розчин складається з двох компонентів A і B , які є леткими рідинами. Тиск пари, який створений при даній температурі чистим компонентом A при даній температурі, позначено P_A^0 , а тиск створений компонентом B – (P_B^0).

Кожен з цих тисків P_A^0 і P_B^0 залежать від мольної частки відповідного компоненту в розчині і **чим більша концентрація компоненту, тим більший його тиск**.

З діаграми видно, що для ідеальних розчинів, залежність тиску пари компонентів A і B від їх концентрації в розчині виражається прямими лініями, і кожна з цих прямих описується рівнянням Рауля.

Нехай мольна частка компонента A рівна N_A , а компонента B – N_B .

Тоді тиск, який створює компонент A буде:

$$P_A = P_A^0 N_A, \quad (3.56)$$

а тиск створений компонентом B буде:

$$P_B = P_B^0 N_B \quad (3.57)$$

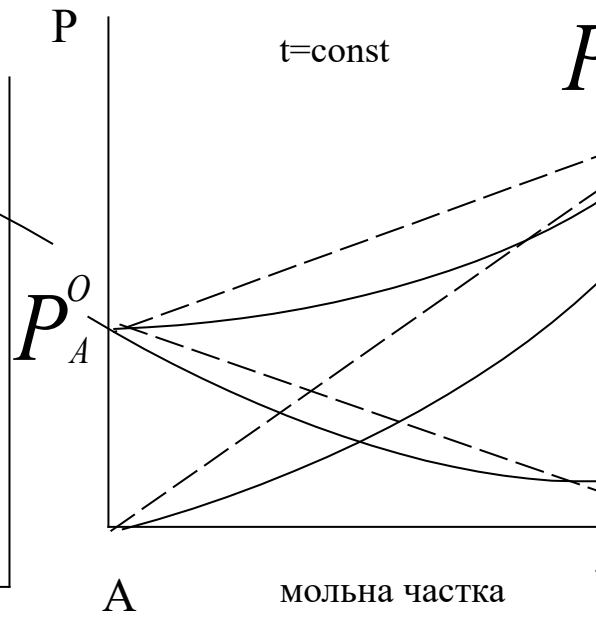
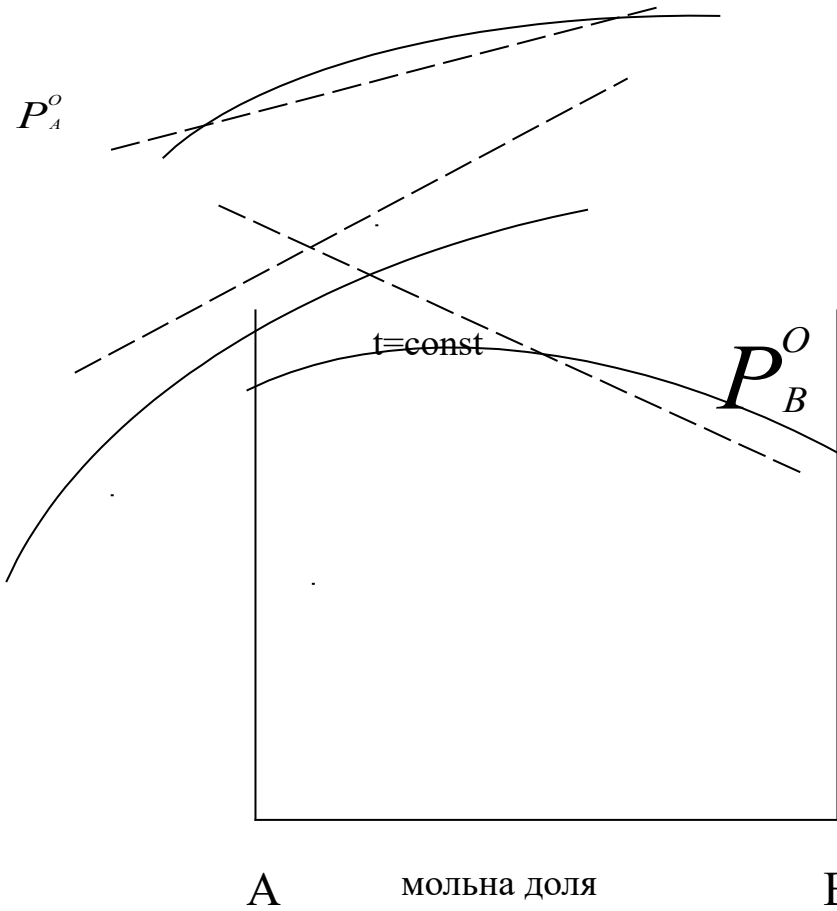
Рівняння (3.55) можна записати у вигляді:

$$P = P_A + P_B = P_A^0 N_A + P_B^0 N_B \quad (3.58)$$

Так, як P_A^0 і P_B^0 при даній температурі є величинами сталими, то тиск пари P над розчином буде залежати лише від мольних часток компонентів в розчині.

Для реальних розчинів закон Рауля не завжди виконується і парціальні тиски парів компонентів і загальний тиск пари можуть бути більшими (**позитивне відхилення**) мал.10, або меншими (**негативне відхилення**) мал. 11, ніж це відповідає закону Рауля.

P



Мал. 10. Позитивні відхилення

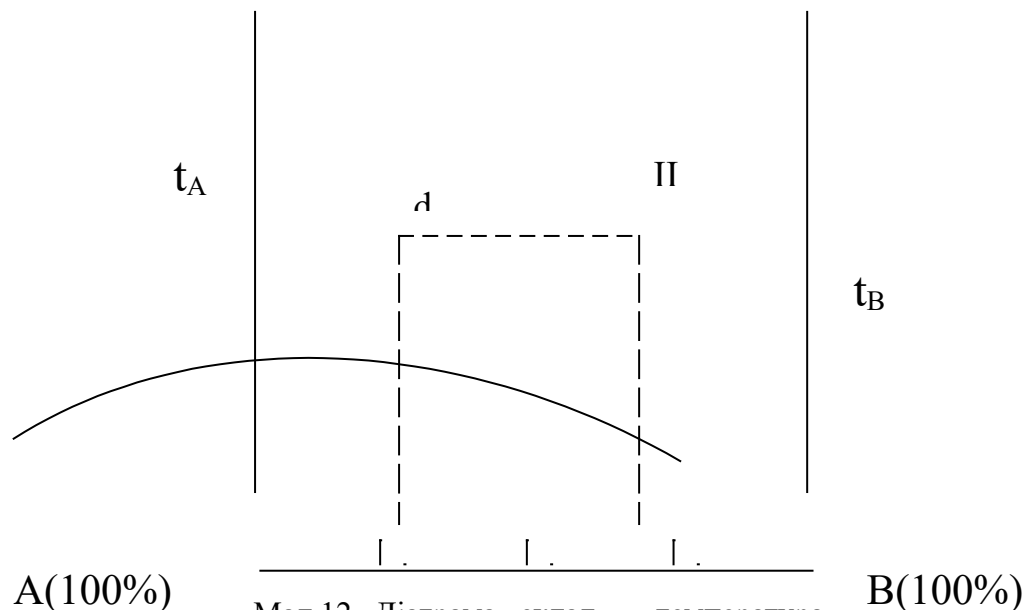
Мал. 11. Негативні відхилення

Відповідно, сумарний тиск пари в залежності від складу розчину, змінюється не лінійно, а по більш складному закону. Ці відхилення пов'язанні із зміною ступеня асоціації рідин при їх змішуванні, з утворенням хімічних сполук між компонентами.

§ 13. Закони Коновалова

Часто на практиці приходиться розділяти розчини, утворенні з необмежено змішуваних рідин, на окремі складові. Для цього застосовують метод перегонки.

Розглянемо *графічну залежність кипіння розчину двох рідин від їх складу*.



Мал.12 Діаграма склад – температура кипіння суміші з двох рідин

Перегонку проводять при $P = \text{const}$. В точці A – 100%-ий вміст компоненту A , в точці B – 100%-ий вміст компоненту B .

При t_A – кипить чистий компонент A , а при t_B – кипить чистий компонент B .

В I області знаходиться суміш компонентів в рідкому стані;

в II області рідина і пара знаходяться в гетерогенній рівновазі;

в III області – пара, що складається з компонентів A і B .

Лінія 1 характеризує залежність температури кипіння розчину від його складу, а лінія 2 – залежність температури кипіння пари від її складу.

З діаграми можна визначити склад пари. Компонент B кипить при нижчій температурі ніж компонент A , отже речовина B є більш леткою і тому при будь – якому складі сумішні пара під час кипіння буде збагачена компонентом B .

На діаграмі в точці d показано склад киплячої пари:

$$\omega(A) = 73\%$$

$$\omega(B) = 23\%$$

А в точці c показано склад пари:

$$\omega(A) = 40\%$$

$$\omega(B) = 60\%$$

У точці c рідина з парою під час кипіння буде знаходитись в рівновазі.

I закон Коновалова: пара порівняно з рідиною, яка знаходиться з нею у рівновазі, збагачена тим компонентом, який більш леткий.

Або: пара збагачена на той компонент, додавання якого до розчину, підвищує тис пари над нею або знижує температуру кипіння суміші.

Метод розділення розчинів, утворених з необмежено змішуваних рідин на окремі компоненти, який ґрунтується на різниці складу рівноважних рідин і пари, називається ***перегонкою***.

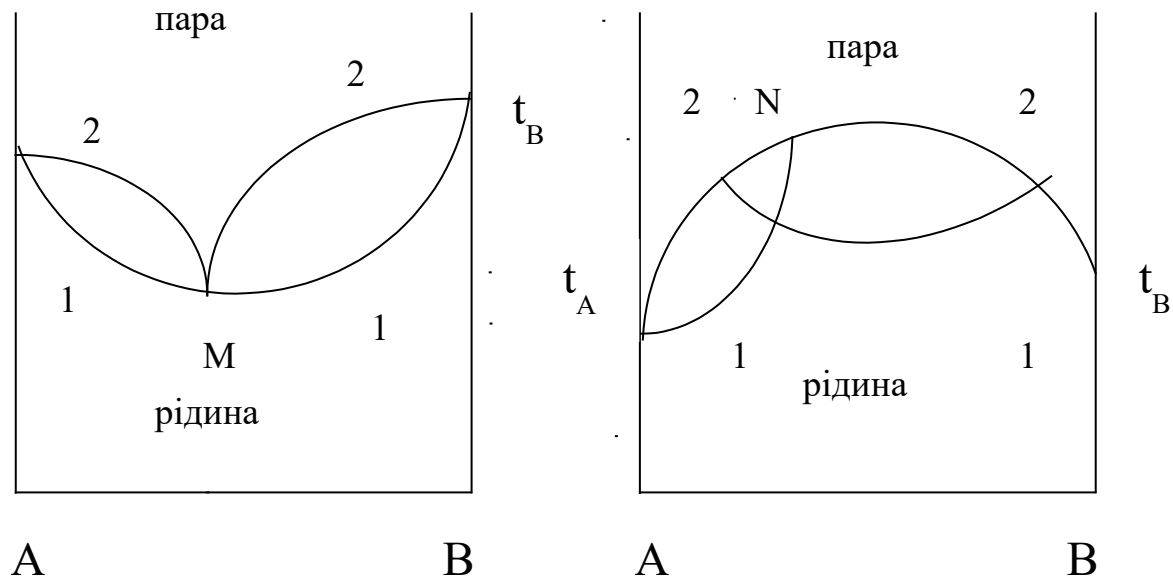
Часто застосовують ***фракційну перегонку***. Суть її заключається в наступному: розчин доводять до кипіння, пару конденсують. Отримують першу фракцію, яка має певний склад компонентів A і B , потім кип'ятять цей конденсат і знову пару охолоджують. У другій фракції, у порівнянні з першою фракцією, буде міститись більше того компоненту, який більш леткий. І так продовжують до того часу, поки не одержать практично чистий компонент B .

У промисловості фракційну перегонку проводять безперервним способом, який називається ***ректифікацією***.

За значних відхилень від закону Рауля на діаграмах спостерігаються експериментальні точки (точка ***max*** і точка ***min***).

Розглянемо діаграми температура кипіння – склад розчину

t_A



Мал. 13. Діаграма температура кипіння – склад розчину

t_A – температура кипіння компоненту А;

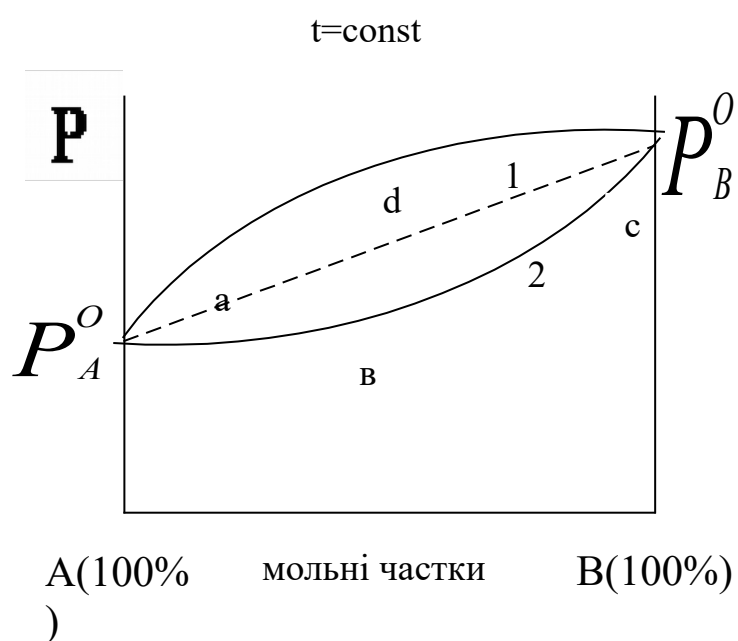
t_B – температура кипіння компоненту В;

крива 1 – показує температуру кипіння розчину;

крива 2 – показує температуру кипіння пари.

У точках M і N склад розчину і пари однаковий і вони перебувають в рівновазі.

Розглянемо діаграму залежності тиску пари від складу розчину



Мал.14. Залежність тиску пари від складу розчину

P_A^0 – тиск пари над компонентом A ;

P_B^0 – тиск пари над компонентом B .

Лінія abc характеризує залежність температури кипіння розчину від його складу.

Лінія *adc* характеризує залежність температури конденсації пари від її складу.

Мінімум на кривій *1* в т. *M* відповідає суміші з найбільш високою температурою кипіння, а максимум на кривій *2* в т. *N* – суміші з найбільш низькою температурою кипіння.

Під час кипіння рідина буде в рівновазі з паром.

Максимум на діаграмі тиск пари – склад (мал. 14) відповідає мінімуму на діаграмі склад – температура кипіння рідкої суміші і навпаки.

У точках *max* або *min* склад пари і рідкої суміші однаковий.

Такі суміші називають *азеотропними* або *нероздільно киплячими*.

II – й закон Коновалова: точки *max* чи *min* на кривих тиску пари чи температури кипіння відповідають розчинам, склад яких однаковий із складом пари.

Азеотропні суміші розділити на окремі компоненти неможливо, бо при конденсації пари таких розчинів знову утворюються розчини такого самого складу.

Приклади розв'язків задач

Задача 1. Визначити тиск пари 5%-ного водного розчину сечовини $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при температурі 30°C . Тиск пари води при цій температурі дорівнює 11720 Па.

Дано:	
$m_{\text{сеч}} = 5 \text{ г} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$	
$M_{\text{сеч}} = 60 \text{ кг/кмоль}$	
$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ кг/кмоль}$	
$P_0 = 11720 \text{ Па}$	
$P = ?$	

Розв'язок:

5-ти процентний розчин сечовини означає, що є 5 частин сечовини і 95 частин води. Молярні маси сечовини і води відповідно рівні:

$$M[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 60 \text{ кг/кмоль}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ кг/кмоль}$$

Визначаємо кількість молів сечовини і води:

$$n_{\text{сеч}} = \frac{m_{\text{сеч}}}{M_{\text{сеч}}} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{60} = 0,08 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{95 \cdot 10^{-3}}{18} = 5,28 \cdot 10^{-3} \text{ кмоль}$$

Визначаємо тиск пари розчину за формулою Рауля:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + N}$$

$$P = P_0 - \frac{P_0 \cdot n}{n + N} = 11720 - \frac{11720 \cdot 0,08 \cdot 10^{-3}}{(0,08 \cdot 10^{-3}) + (5,28 \cdot 10^{-3})} = 11545 \text{ Па}$$

Задача 2. На скільки градусів підвищується температура кипіння, якщо в 200 г води розчинити 8 г цукру? $K_{еб} = 0,52$.

Дано:	Розв'язок:
$m_{ц} = 8 \text{ г} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$	$\Delta T = K_{еб} \frac{m}{M \cdot L} = \frac{0,52 \cdot 8 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3} \cdot 342} = 0,0608^{\circ}$
$L_{в} = 200 \text{ г} = 200 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$	$\Delta T = 0,0608^{\circ} \text{C}$
$M_{ц} = 342 \text{ кг/кмоль}$	
$K_{еб} = 0,52$	
$\Delta T = ?$	

Задача 3. При якій температурі буде замерзати 30%-ний розчин оцтової кислоти ? $K_{еб} = 1,86$.

Дано:	Розв'язок:
$m_{к-ти} = 30 \text{ г} = 30 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$	30%-ний водний розчин кислоти складається з 30
$\Gamma M_{оцтов.к-ти} = 60 \text{ кг/кмоль}$	кислоти і 70 г води.
$K_{кр} = 1,86 \text{ К}$	Молярна маса оцтової кислоти = 60
кг/кмоль	Визначити пониження температури
$L_{в} = 70 \text{ г} = 70 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$	замерзання.
$\Delta T_{зам} = ?$	

$$\Delta T_{зам} = K_{кр} \frac{m}{M \cdot L} = \frac{1,86 \cdot 30 \cdot 10^{-3}}{70 \cdot 10^{-3} \cdot 60} = 0,013^{\circ} \text{C}$$

Пониження температури замерзання розчину $\Delta T_{зам}$ дорівнює різниці температур замерзання розчинника і розчину.

$$\Delta T_{з} = T_{з.р-ка} - T_{з.р-ну}, \text{ звідси } T_{з.р-ну} = T_{з.р-ка} - \Delta T_{з}$$

Підставивши в цю формулу значення, отримуємо:

$$T_{з.р-ну} = 0 - 0,013 = -0,013^{\circ} \text{C}$$

Задача 4. Осмотичний тиск розчину, що містить 3 г цукру в 250 см³ розчину, рівний 83090 Па при температурі 12°C. Визначити молярну масу цукру.

Дано:	Розв'язок:
$m_{к-ти} = 3 \text{ г} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$	$P = \frac{m}{M \cdot V} \cdot RT$
$V = 250 \text{ мл} = 250 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$	
$P_{осм} = 83090 \text{ Па}$	

$$T = 273 + 12 = 285 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль} \cdot \text{K}$$

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{3 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 285}{83090 \cdot 250 \cdot 10^{-6}}$$

$M = ?$

$$M = 342 \text{ кг/кмоль}$$

Запитання і задачі для повторення та закріплення знань

1. Правило фаз Гіббса.
2. Що називається розчином?
3. Що таке осмос? Закон Вант-Гоффа.
4. Від чого залежить осмотичний тиск розчину?
5. Закони Рауля.
6. Що називається криоскопічною або ебуліоскопічною сталою?
7. Як залежить тиск пари розчину від його концентрації?
8. Як залежить температура кипіння розчину від його концентрації?
9. Поясніть закони Коновалова.
10. Які суміші називаються азеотропними?

Задачі.

1. У балоні місткістю 25 л при температурі 13°C міститься 180 г кисню. Визначити тиск у балоні.
2. При якій температурі буде кипіти 28%-ний розчин цукру? $K_{\text{еб}} = 0,52$.
3. Знаючи, що тиск пари води при температурі 18°C дорівнює 1753 Па, визначити тиск 8%-ного розчину глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
4. На скільки градусів підвищиться температура кипіння, якщо в 150 г води розчинити 15 г сечовини $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. $K_{\text{еб}} = 0,52$.
5. Яким буде осмотичний тиск розчину $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, що містить 165 г речовини в 3 дм³ розчину при 25°C?
6. Визначити тиск пари над 12%-ним водним розчином глюкози при 23°C, якщо тиск над чистою водою при аналогічній температурі рівний 2813 Па.
7. При 170 г води розчинили 38 г тростинного цукру $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при температурі 18°C. Визначити тиск пари розчину, якщо тиск пари води при цій температурі рівний 5174 Па.
8. При 25°C осмотичний тиск розчину гліцерину $2,816 \cdot 10^5$ Па. Яким буде осмотичний тиск, якщо розчин розвести в 2 рази, а температуру підвищити до 42°C?

РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ

§ 1. Швидкість хімічних реакцій. Фактори, що впливають на швидкість енергії активації

Хімічна кінетика вивчає швидкість і механізм хімічних реакцій. Всі хімічні процеси відбуваються з різною швидкістю. Для того, щоб добитись максимального виходу продукту реакції, необхідно навчитись керувати хімічними процесами. *Під швидкістю хімічної реакції розуміють зміну концентрації будь-якої речовини, яка бере участь у реакції, за одиницю часу τ в одиниці об'єму:*

$$V = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

(4.1)

де Δc – зміна концентрації однієї з реагуючих речовин за певний проміжок часу $\Delta \tau$:

$$\Delta c = c_2 - c_1 \quad (4.2)$$

$$\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1 \quad (4.3)$$

де c_1 – початкова концентрація речовини;

c_2 – концентрація речовин через певний проміжок часу.

Швидкість хімічної реакції можна визначити по зміні концентрації однієї з вихідних речовин, тоді:

$$V = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta \tau}, \quad (4.4)$$

бо концентрація вихідної речовини постійно зменшується і c_2 буде менше за c_1 , тому у формулі (4.4) пишемо знак мінус.

Якщо ж розрахунки ведуть по продукту реакції, то c_2 буде більше c_1 і швидкість визначають за формулою:

$$V = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}, \quad (4.5)$$

Хімічні реакції, в яких реагуючі речовини знаходяться в одній фазі, називають *гомогенними*. Швидкість гомогенних реакцій визначається, як зміна концентрації одного з реагуючих компонентів за одиницю часу τ в одиниці об'єму V при постійній температурі:

$$V = \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \cdot \frac{1}{v}, \quad (4.6)$$

де v – об'єм реагуючої суміші.

А швидкість гетерогенної реакції зумовлена кількістю молекул даної речовини, що реагують за одиницю часу на одиниці поверхні:

$$V = \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \cdot \frac{1}{s}, \quad (4.7)$$

де s – поверхня, на якій проходить реакція.

Якщо гомогенна реакція відбувається при постійному об'ємі ($\Delta v = const$), а гетерогенна – при постійній поверхні розподілу фаз, то рівняння (4.6) і (4.7) перетворюються в рівняння (4.1).

Розглянемо швидкість хімічної реакції, що проходить за схемою:



де n, m, p, g – стехіометричні коефіцієнти.

Одним з основних факторів, що впливають на швидкість хімічних реакцій, є концентрація реагуючих речовин. Це пояснюється тим, що для взаємодії між молекулами необхідне їх зіткнення, тому чим більша концентрація реагуючих речовин, тим більше молекул знаходиться в одиниці об'єму і тим частіше вони зіткнуться між собою.

Вплив концентрації реагуючих речовин на швидкість хімічної реакції був з'ясований вченим Гульдбергом і Вааге. Виражається він **законом діючих мас**: швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих у степенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам. Цей закон справедливий лише до реакцій, в яких вихідні речовини без будь-яких проміжних перетворень утворюють продукти, тобто реакції, які відбуваються в одну стадію.

Застосувавши цей закон до (4.8), отримаємо **кінетичне рівняння швидкості** реакції:

$$V = k C_A^n \cdot C_B^m \quad (4.9)$$

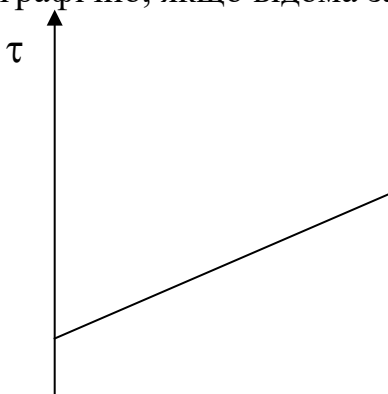
де C_A і C_B – концентрації речовин А і В;

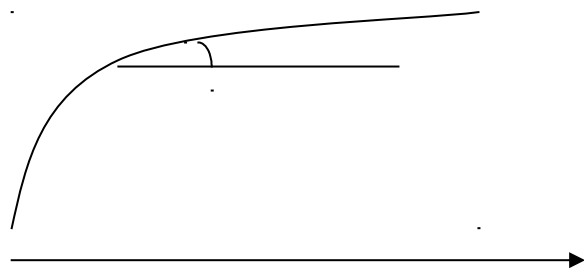
k – константа швидкості;

n, m – стехіометричні коефіцієнти.

Якщо прийняти $C_A = 1$ і $C_B = 1$, то $V = k$, тобто **константа швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин рівних одиниці, дорівнює швидкості реакції**.

Константа швидкості визначається природою реагуючих речовин і залежить від тих же факторів, що й швидкість, при концентрації і залишається постійною. Якщо реакція йде в один бік, то її швидкість пропорційна концентрації вихідних речовин. Кінцеві продукти не впливають на її швидкість. Швидкість реакції на будь-який проміжок часу можна визначити графічно, якщо відома залежність $C - \tau$:





С

Мал.15. Зміна концентрації речовини з часом.

За tg кута нахилу дотичної до кривої в даний момент часу τ визначають швидкість хімічної реакції у цей момент часу.

Крім концентрації реагуючих речовин, на швидкість хімічних реакцій впливають такі фактори:

- природа реагуючих речовин;
- середовище, в якому відбувається реакція;
- температура;
- наявність каталізатора;
- тиск;
- ступінь подрібнення реагуючих речовин;
- збудження молекул реагуючих речовин;
- наявність домішок.

Залежність швидкості хімічних реакцій від температури виражається правилом **Вант-Гоффа**: при підвищенні температури на кожні 10°C швидкість більшості хімічних реакцій зростає в 2-4 рази:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \gamma^{(t_2 - t_1) / 10}, \quad (4.10)$$

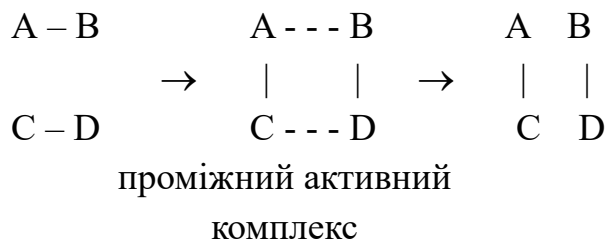
де V_{t_1} – швидкість при температурі t_1 ;

V_{t_2} – швидкість при температурі t_2 .

γ – температурний коефіцієнт швидкості хімічних реакцій, який показує у скільки разів збільшиться швидкість реакції, якщо збільшити температуру на 10°C .

З підвищенням температури збільшується кількість активних молекул, а відповідно, і число зіткнень між ними. Згідно теорії активації в хімічну взаємодію вступають тільки активні молекули, які в момент зіткнення володіють енергією, достатньою для здійснення даної реакції (більшою енергією у порівнянні з середньою енергією молекул). **Енергія, яку необхідно надати молекулам реагуючих речовин, щоб перетворити їх в активні, називається енергією активації (E_a)**. Ця енергія витрачається на розрив старих внутрішньо – молекулярних зв'язків і на утворення нових

зв'язків через проміжний активний комплекс. Наприклад, при зіткненні двох активних молекул (A-B) і (C-D) розриваються їх зв'язки A-B і C-D, і утворюється нестійка сполука (проміжний активний комплекс) з чотирьох атомів, який потім розпадається на дві нові молекули:



Якщо енергія активації хімічної реакції мала, то число активних молекул велике і швидкість хімічної реакції буде дуже великою. А при збільшенні енергії активації (E_a) кількість активних молекул зменшується і швидкість реакції буде малою.

Так як число зіткнень активних молекул визначає швидкість хімічної реакції, то енергію активації можна визначити за рівнянням:

$$V = V_0 \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (4.11)$$

або

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT} \quad (4.12)$$

де v - швидкість хімічної реакції;

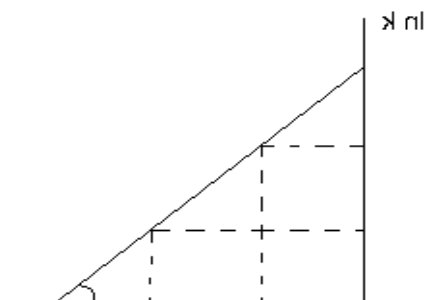
k - константа швидкості

v_0, k_0 - швидкість реакції і константа швидкості при умові, що всі зіткнення молекул були активними.

Якщо рівняння (4.10) прологарифмувати, то одержимо рівняння прямої в координатах $\ln k$ і $1/T$:

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT \quad (4.13)$$

Тоді енергію активації можна визначити графічним способом, для цього необхідно знайти хоча б два значення константи швидкості k_1 і k_2 при двох температурах T_1 і T_2 (рис. 16)



Мал. 16. Графічне визначення енергії активації

кут прямої ($\text{tg } \alpha$) дорівнює E_a/R , звідки визначають E_a :

$$\text{tg } \alpha = E_a/R \quad (4.14)$$

$$E_a = \operatorname{tg} \alpha \cdot R \quad (4.15)$$

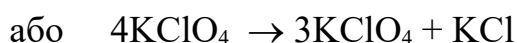
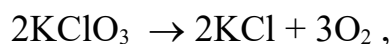
Енергію активації можна визначити для кожної реакції і вона для кожної реакції є сталою.

§ 2. Складні реакції. Ланцюгові реакції

Складними називаються реакції, які являють собою сукупність декількох простих реакцій, зв'язаних між собою. До таких реакцій належать: паралельні, послідовні і спряжені.

Паралельні реакції – це ті, в яких одні і ті ж вихідні речовини, одночасно реагуючи, утворюють різні продукти реакції.

Наприклад, при нагріванні Калію хлорату (KClO_3) можуть утворюватись різні продукти:



Кінетичні рівняння паралельних реакцій мають кілька констант швидкостей, на відміну від кінетичних рівнянь простих реакцій. Загальна швидкість паралельних реакцій визначається швидкістю найшвидшої реакції.

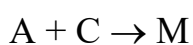
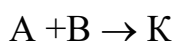
Послідовні реакції – це реакції, в яких утворення кінцевого продукту з вихідних речовин відбувається через декілька проміжних стадій:



Продукт B є проміжним.

Швидкість послідовної реакції визначається найбільш повільною стадією реакції.

Спряжені реакції – це реакції, в яких одна реакція відбувається тільки в присутності іншої.



Речовину A називають **актором** (загальна речовина для обох реакцій), а речовину B – **індуктором**, бо вона індукує другу реакцію, речовину C називають **акцептором**.

Якщо перша реакція може проходити самостійно, то друга реакція відбуватиметься тільки в присутності першої. Без першої реакції друга проходити не буде.

Ланцюгові реакції – це ті реакції, які проходять через ряд зв'язаних між собою елементарних процесів. Проходять за участю хімічно активних частинок, вільних атомів чи радикалів з ненасиченою валентністю, а також молекул, йонів або інших частинок, які мають надлишок енергії. Засновником

сучасної теорії ланцюгових реакцій були М.М. Семенов (1934р.) та Хіншельвуд (1942 р.)

Ці реакції можуть відбуватися під впливом сонячної енергії, радіоактивного випромінювання, високої температури та ін.

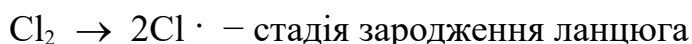
Для них характерні три стадії:

- 1) *Зародження ланцюга;*
- 1) *Розвиток ланцюга;*
- 2) *Обрив ланцюга.*

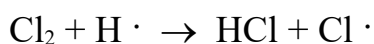
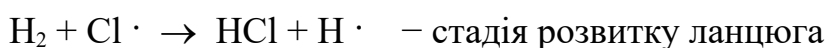
Ланцюгові реакції мають своєрідний механізм. До них не можна застосувати закони хімічної кінетики, зокрема, закон діючих мас.

Ланцюгові реакції є *нерозгалуженими* – якщо замість кожного зниклого активного центру утвориться не більше одного нового і *розгалужені* – якщо реакція йде лавиноподібно – тобто, замість одного зниклого активного центру утворюється два нових.

Прикладом ланцюгової реакції є фотохімічна реакція утворення хлористого Гідрогену. Ця реакція починається з того, що молекула Cl_2 (або H_2) під впливом кванту променевої енергії ($h\nu$) розпадається на два активних атоми хлору:



Потім молекула водню взаємодіє з $\text{Cl}\cdot$ і утворюється молекула HCl і активна частина $\text{H}\cdot$, яка далі взаємодіє з молекулою Cl_2 і т.д.



Кінець реакції визначається обривом ланцюга або витратою реагуючих речовин:



Ланцюгові реакції дуже поширені, вони мають місце у процесі згорання палива в циліндрах внутрішнього згорання, в процесі полімеризації високомолекулярних сполук, одержання синтетичного продукту, пластмас, органічних речовин – у виробництві оцтової кислоти, етанолу, в процесі розпаду атомних ядер, в біологічних процесах і т.д.

§ 3. Фотохімічні реакції. Закон еквівалентності Ейнштейна.

Закон Гротгуса

Фотохімічними називають реакції, які відбуваються під дією світла, тобто, до фотохімічних реакцій відносяться всі реакції, в яких енергія

необхідна для їх проходження або збудження, підводиться у формі електромагнітних коливань різної частоти.

Фотохімічна дія світла заключається в тому, що атоми або молекули реагуючих речовин, поглинаючи світлові кванти – фотони, збуджуються. Енергія фотона E зв'язана з частотою його випромінювання ν співвідношенням:

$$E = h\nu \quad (4.16)$$

де h – постійна Планка, рівна $6,625 \cdot 10^{-34}$ (Дж · с)

Світло, потрапляючи на речовину, може **відобразитись, поглинатись** або **розсіюватись**.

Закон Гротгуса – хімічні перетворення викликає лише те світло, яке речовиною поглинається.

Фотохімічні перетворення можуть відбуватись в газах, рідинах або твердих тілах. Фотохімічна дія світла складається з двох процесів:

- 1) Первинний процес – атоми або молекули розчиненої речовини поглинаючи квант світла, збуджуються або розкладаються на радикали.
- 2) Вторинний процес – збуджені атоми або радикали вступають в хімічну взаємодію.

Для первинного процесу застосовують **закон еквівалентності А. Ейнштейна** (1912), згідно якого: **кожна молекула, що реагує під дією світла, поглинає один квант випромінювання, що викликає реакцію.** Тому квантовий вихід (відношення числа прореагованих молекул даної речовини до числа поглинутих квантів світла) повинен бути рівним одиниці.

$$\gamma = \frac{\text{число прореагованих молекул}}{\text{число поглинутих фотонів}} \quad (4.17)$$

Але, часто зустрічаються реакції, в яких γ більший одиниці в результаті вторинних хімічних процесів.

Найважливішими фотохімічними реакціями є реакції **фотосинтезу**, які проходять в рослинах під дією сонячного світла. Ряд фотохімічних реакцій використовується в хімічній промисловості. Під дією світла може змінитись якість харчових продуктів.

§4. Хімічна дія випромінювання високих енергій.

Радіоліз води

Радіолізом називається розщеплення речовин під дією променів високих енергій (γ – випромінювання, рентгенівські промені). Ця енергія в багато разів перевищує енергію світлових фотонів. Навіть найпростіші молекули

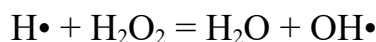
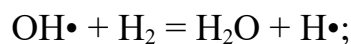
підлягають хімічним перетворенням під дією радіоактивного випромінювання. Радіаційно-хімічні реакції викликають також нейтрони, електрони, катіони і аніони.

При поглинанні рентгенівських променів відбувається збудження або віддалення електронів внутрішніх оболонок атомів, при цьому утворюються вільні радикали і валентно-насичені атоми (йони), які приймають участь в ланцюгах наступних перетворень.

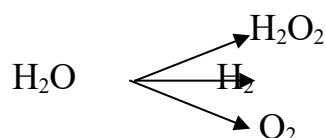
Одним з таких простих радіаційно-хімічних перетворень є радіоліз води. Молекули води розпадаються з утворенням вільних радикалів: $\text{OH}\cdot$ і $\text{H}\cdot$



Частина їх комбінується, знову утворюється вода, але частина встигає прореагувати іншим шляхом:



В результаті утворюється:



Радіоліз води та інші радіаційно – хімічні реакції використовуються в медицині при лікуванні різних захворювань, в хімічній промисловості у виробництві полімерів, в харчовій промисловості для стерилізації, пастеризації і дезинфекції харчових продуктів.

§5. Каталіз і його види

Каталізом називають зміну швидкості хімічної реакції в присутності речовин, які змінюють швидкість хімічної реакції, але самі при цьому не змінюються ні якісно, ні кількісно. Ці речовини називаються **каталізаторами**.

Каталізатори не лише прискорюють реакцію, а й зумовлюють її напрямок.

Речовини, які сповільнюють швидкість хімічної реакції, називаються **інгібіторами**.

Інгібітори, які сповільнюють процеси окиснення, називаються **антиоксидантами**.

Речовини, які підсилюють дію каталізаторів, називаються **промоторами** або **активаторами**.

Домішки речовин, які послаблюють або припиняють дію каталізатора, називаються *каталітичними отрутами*. Це Арсен, його солі та синильна кислота.

Автокаталіз – це процес утворення каталізатора під час проходження хімічних реакцій. У ролі такого каталізатора виступає сам продукт реакції.

Каталізатори мають такі властивості:

1. Каталізатор, беручи участь у проміжних стадіях процесу, в кінці реакції виділяється у початковому вигляді.
2. Каталізатор не впливає на хімічну рівновагу, бо в однаковій мірі прискорює швидкість прямої і зворотної реакції.
3. Специфічність дії каталізатора – впливає тільки на якусь одну реакцію.
4. Каталізатор не потребує відновлення і може використовуватись багаторазово.
5. Каталізатор знижує енергію активації.

Основні види каталізу: гомогенний, гетерогенний, ферментативний.

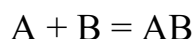
Гомогенний каталіз

При гомогенному каталізі каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в одному агрегатному стані.

Більшість реакцій, що відбуваються в розчинах, є гомогенними каталітичними реакціями. Це реакції гідролізу цукрози, етерифікації, омилення ефірів та ін.

Під дією каталізатора знижується енергія активації і швидкість хімічної реакції прискорюється.

Гомогенну реакцію:



в присутності каталізатора К можна, представити як процес, який проходить за такими стадіями:

1. $A + K = AK$ (проміжна сполука)
2. $AK + B = AB + K$

Каталізатор виділяється у вільному стані.

Багато реакцій, які відбуваються у водних розчинах, каталізуються дією йонів H^+ і OH^- , наприклад, реакції: гідролізу жирів, інверсії сахарози, етерифікації. Йони металів каталізують реакції окиснення, полімеризації, гідролізу.

Гетерогенний каталіз

При гетерогенному каталізі реагуючі речовини і каталізатор знаходяться у різних агрегатних станах. В цьому випадку на швидкість реакції буде впливати площа поверхні каталізатора і його будова. Збільшити площу каталізатора можна його подрібненням, наданням поверхні пористості структури або нанесенням каталізатора на хімічну нейтральну речовину, що має пористу поверхню. Каталізатор діє не всією своєю масою, а лише поверхневими активними центрами – фізичними неоднорідностями на поверхні каталізатора. Гетерогенні каталітичні реакції проходять через такі стадії:

- дифузія реагуючих речовин з гомогенної фази до поверхні каталізатора;
- адсорбція їх поверхнею каталізатора;
- хімічна реакція між адсорбованими частинками;
- десорбція молекул продуктів реакції;
- дифузія продуктів від поверхні каталізатора.

Активність каталізатора характеризується швидкістю хімічної реакції на його поверхні.

Важливо правильно підібрати каталізатор для даного хімічного процесу. Використовуючи положення мультиплетної теорії О.О.Баландіна (1929) каталізатор підбирають так, щоб його структура була близькою до структури реагуючих речовин. Вони утворюють так званий мультиплетний комплекс, який складається з атомів реагуючих речовин і певної кількості активних атомів поверхні каталізатора. У такому комплексі розриваються зв'язки між атомами і утворюються нові зв'язки, які й приводять до утворення нових продуктів.

За теорією активних ансамблів Н.І.Кобозєва, каталітично активними центрами є сукупність вільних атомів каталізатора (ансамблів), що містяться на окремій ділянці поверхні. Ці атоми не входять в кристалічну ґратку і можуть вільно пересуватись у межах ділянки. Поділ поверхні на ділянки відбувається внаслідок утворення мікротріщин.

Якщо потрібно дослідним шляхом розрахувати кількісний склад і активність каталітично активних центрів, то застосовують теорію активних ансамблів.

Механізм гетерогенного каталізу розглядають на основі квантової теорії хімічного зв'язку.

Ферментативний каталіз

При ферментативному каталізі каталізаторами є *ферменти*. Це біологічно активні речовини, які є продуктами життєдіяльності живих організмів. Ферменти мають білкову природу, високу специфічність. Кожен

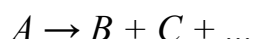
фермент каталізує певний хімічний процес або певну групу хімічних перетворень. Ферменти мають високу каталітичну активність. Навіть дуже мала їх кількість може розщепляти велику кількість речовин.

На активність ферментів впливає: реакція середовища, температура, концентрація фермента.

Ферментативні процеси лежать в основі життєдіяльності живих організмів.

За характером протікання реакції поділяють на три групи: одномолекулярні, двомолекулярні і трьохмолекулярні.

В одномолекулярних реакціях в окремих актах вимірювання одна молекула розчину. Схематично можна записати так:



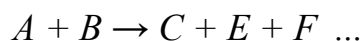
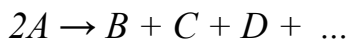
Швидкість одномолекулярних реакцій пропорційна числу молекул даної речовини

$$-\frac{dc}{d\tau} = k'c, \quad (4.18)$$

де k' – константа швидкості одномолекулярної реакції.

По закону одномолекулярних реакцій протікають багато хімічних реакцій розпаду, ізомеризації, реакція інверсії тростяного цукру, радіоактивний розпад, дифузія газів.

В двохмолекулярних реакціях в окремому акті зміна відбувається у двох однакових або у двох різних молекулах речовини



Швидкість двохмолекулярної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій двох реагуючих речовин (c_1 і c_2)

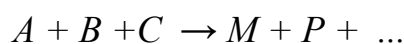
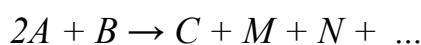
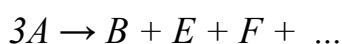
$$-\frac{dc}{d\tau} = k''c_1c_2, \quad (4.19)$$

де k'' – константа швидкості двохмолекулярної реакції.

Для окремого випадку, коли $c_1 = c_2 = c$,

$$-\frac{dc}{d\tau} = k''c^2. \quad (4.20)$$

Трьохмолекулярні реакції, тобто реакції, в окремому акті яких приймають участь три однакові або три різні молекули, спостерігаються порівняно рідко,



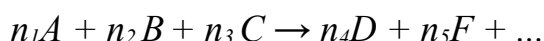
Швидкість трьохмолекулярної реакції в загальному випадку пропорційна добутку концентрацій трьох реагуючих речовин c_1 , c_2 і c_3 .

$$-\frac{dc}{d\tau} = k''' c_1 c_2 c_3 \quad (4.21)$$

Якщо $c_1 = c_2 = c_3 = c$, то $-\frac{dc}{d\tau} = k''' c^3$. (4.22)

Реакції, в яких приймають участь більше трьох молекул, протікають ступінчасто, по стадіях. Загальна швидкість таких складних реакцій визначається швидкістю найбільш повільної із стадій.

Реакції бувають першого, другого і третього порядку. Порядок реакції визначається сумою величин показників степені $n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ при значеннях концентрацій речовин A , B , C в рівнянні хімічної реакції



Порядок не завжди співпадає з молекулярністю. Його визначають дослідним шляхом. Особливо це важливо для складних ступінчастих реакцій, коли по сумарному рівнянню хімічної реакції зовсім неможливо судити про механізм протікання процесу.

Для обчислення констант швидкостей реакцій першого, другого і третього порядку диференціальні рівняння інтегрують.

$$k' = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}, \quad (4.23)$$

для реакції другого порядку

$$k'' = \frac{2,303}{\tau} \cdot \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (4.24)$$

де a – початкова концентрація першої речовини, моль/л;

b – початкова концентрація другої речовини, моль/л;

x – кількість молів розчину, яка вступила в реакцію до моменту часу τ від початку досліду.

Якщо початкові концентрації речовин рівні, тобто $a = b$, то інтегрування рівняння призводить до більш простого рівняння для підрахунку константи швидкості двохмолекулярної реакції

$$k'' = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (4.25)$$

Більш точну залежність константи швидкості від температури показує наступний вираз:

$$2,303 \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_{акт}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.26)$$

де k_{T_1} і k_{T_2} – константи швидкості при температурах T_1 і T_2 (°K);

R – газова стала, Дж/моль·град;

$E_{акт}$ – енергія активації даної реакції, Дж/моль.

Під енергією активації розуміють мінімальний надлишок енергії, яким повинні володіти молекули для того, щоб реакція між ними стала можливою. Такі молекули називають **активними**. Чим більша величина $E_{акт}$, тим менша кількість молекул її досягає, тим менша швидкість реакції. Каталізатори, знижують величину енергії активації (“енергетичний бар’єр”), тим самим впливають на збільшення швидкості реакції.

Рівняння (4.26) використовують:

1) для обчислення константи швидкості реакції при заданій температурі, якщо відома величина її для другої (близької) температури і величини $E_{акт}$. Інтервал температур T_1 і T_2 необхідно брати близьким, так як в широкому інтервалі $E_{акт}$ помітно зміниться;

2) можна також по двох значеннях констант швидкостей, виміряних при двох близьких за значеннями температур, обчислити енергію активації даної реакції.

Типи розв’язків задач

Задача 1. Як зміниться швидкість прямої реакції
 $2H_2S + 3O_2 \leftrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$, якщо збільшити тиск в системі у 2 рази?

Розв’язок

При збільшенні тиску у 2 рази об’єм газової суміші зменшиться у 2 рази, а концентрації речовин збільшаться у 2 рази.

За законом діючих мас запишемо кінетичне рівняння швидкості хімічної реакції

$$V_1 = k C_{H_2S}^2 C_{O_2}^3$$

Після збільшення тиску в системі рівняння швидкості реакції матиме вигляд:

$$V_2 = k \cdot (2 C_{H_2S})^2 (2 C_{O_2})^3 = k \cdot 2^2 C_{H_2S}^2 \cdot 2^3 C_{O_2}^3$$

Знаходимо відношення $\frac{V_2}{V_1}$:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{k \cdot 2^2 \cdot C_{H_2S}^2 \cdot 2^3 \cdot C_{O_2}^3}{k \cdot C_{H_2S}^2 \cdot C_{O_2}^3} = 2^2 \cdot 2^3 = 32$$

Отже, при збільшенні тиску у 2 рази швидкість прямої реакції збільшиться в 32 рази.

Задача 2. Визначити швидкість реакції одержання аміаку у початковий момент $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ і через деякий проміжок часу, якщо у початковий момент концентрація азоту рівна 2,8 моль/л, а водню 1,2 моль/л, а через

деякий час концентрація водню зменшилась на 0,6 моль/л. Константа швидкості рівна 0,8.

Розв'язок

Записуємо кінетичне рівняння швидкості реакції і визначаємо швидкість у початковий момент

$$V_1 = k C_{N_2} C_{H_2}^3 = 0,8 \cdot 2,8 \cdot 1,2^3 = 3,87$$

Через деякий час, коли концентрація водню зменшиться на 0,6 моль/л, концентрація азоту (згідно з рівнянням реакції) зменшиться на 0,2 моль/л, тобто:

$$C_{N_2} = 2,8 - 0,2 = 2,6 \text{ моль/л}$$

а

$$C_{H_2} = 1,2 - 0,6 = 0,6 \text{ моль/л}$$

Швидкість реакції стане рівною:

$$V_2 = k \cdot C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3 = 0,8 \cdot 2,6 \cdot 0,6^3 = 0,449.$$

Задача 3. Визначити константу рівноваги реакції $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, якщо в стані рівноваги концентрація оксиду SO_2 рівна 0,3 моль/л, кисню – 0,6 моль/л, а оксиду SO_3 – 0,8 моль/л.

Розв'язок

За законом діючих мас кінетичне рівняння швидкості прямої реакції матиме вигляд:

$$V_{np} = k \cdot C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}$$

а швидкість зворотної реакції буде

$$V_{зв} = k \cdot C_{SO_3}^2$$

Константа рівноваги рівна:

$$K_p = \frac{C_{SO_3}^2}{C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}} = \frac{0,8^2}{0,3^2 \cdot 0,6} = \frac{0,512}{0,054} = 9,48$$

Задача 4. У скільки разів збільшиться швидкість хімічної реакції, якщо збільшити температуру на $50^\circ C$. Температурний коефіцієнт рівний 2.

Розв'язок

За рівнянням Вант – Гоффа визначаємо:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = 2^{\frac{50}{10}} = 2^5 = 32$$

Задача 5. Визначити на скільки градусів потрібно підвищити температуру, щоб швидкість реакції збільшилась у 45 разів. Температурний коефіцієнт 3.

Розв'язок

Рівняння Вант – Гоффа: $\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$ логарифмуємо і одержуємо формулу:

$$\lg \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma$$

Підставляємо значення:

$$\lg 45 = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg 3 = \frac{(t_2 - t_1)}{10} \cdot 0,477 = (t_2 - t_1) \cdot 0,0477$$

$$(t_2 - t_1) = \frac{1,6532}{0,0477} = 34,65^\circ$$

Задача 6. Як зміниться швидкість прямої реакції $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, якщо збільшити тиск в 3 рази?

Розв'язок

Якщо збільшити тиск в 3 рази, то об'єм газової суміші зменшиться в 3 рази, а мольні концентрації речовин збільшаться в стільки ж разів.

Позначимо початкові концентрації через C_{N_2} і C_{H_2} . При збільшенні тиску в три рази вони стануть рівними $3C_{N_2}$ і $3C_{H_2}$. Використовуємо формулу закону діючих мас для підрахунку v_1 і v_2 .

$$v_1 = k c_{N_2} c_{H_2}^3$$

$$v_2 = k 3c_{N_2} (3c_{H_2})^3 = 81k c_{N_2} c_{H_2}^3$$

Знаходимо відношення $\frac{v_2}{v_1}$. Воно дорівнює 81. Отже, при підвищенні тиску в три рази швидкість прямої реакції збільшиться в 81 раз.

Задача 7. Реакція між речовинами А і В виражається рівнянням $2A + B \rightarrow C$. Початкова концентрація речовини А рівна 3,2 моль/л, а речовини В 1,6 моль/л. Константа швидкості реакції 0,75. Яка швидкість реакції в початковий момент і через деякий час, коли концентрація речовини А зменшилась на 0,5 моль/л.

Розв'язок

Використовуємо рівняння для визначення швидкості реакції в початковий момент

$$v_0 = k(c_A^0)^2 c_B^0 = 0,75 \cdot (3,2)^2 \cdot 1,6 = 12,29.$$

Через деякий час, коли концентрація речовини А зменшиться на 0,5 моль/л, концентрація речовини В повинна зменшитись на 0,25 моль/л, тобто

$$c'_B = 1,6 - 0,25 = 1,35 \text{ моль/л.}$$

Швидкість реакції стане дорівнювати

$$v' = k(c'_A)^2 c'_B$$

або
$$v' = 0,75 \cdot (2,7)^2 \cdot 1,35 = 7,38.$$

Задача 8. Користуючись правилом Вант-Гоффа і прийнявши температурний коефіцієнт швидкості рівним 3, обчислити, на скільки потрібно підвищити температуру, щоб швидкість реакції зросла у 80 разів?

Розв'язок

Користуємось рівнянням

$$\lg \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma;$$

$$\lg 80 = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg 3 = (t_2 - t_1) \cdot 0,04771;$$

$$t_2 - t_1 = \frac{\lg 80}{0,04771} = \frac{1,9031}{0,04771} = 39,89^\circ.$$

Таким чином, для того, щоб швидкість реакції зросла в 80 разів, потрібно підвищити температуру приблизно на 40°C.

Питання для самоперевірки

1. Дайте визначення швидкості хімічної реакції.
2. Які фактори і який вплив вони виявляють на визначення швидкості хімічної реакції?
3. Сформулюйте закон діючих мас і напишіть його математичний вираз.
4. Перерахуйте властивості каталізаторів і назвіть найважливіші види каталітичних просів.
5. Поясніть механізм гомогенного і гетерогенного каталізів. Наведіть приклади.
6. Що називається промоторами, інгібіторами?
7. В чому суть ферментативного каталізу? В яких сферах харчової промисловості він використовується?

8. Які реакції називається ланцюговими ? Наведіть приклади і дайте теоретичну відповідь.
9. Які реакції відносяться до фотохімічних ? Охарактеризуйте фотосинтез.
10. Що таке хімічна динамічна рівновага? Ознаки рівноваги.
11. Перерахуйте основні умови, визначаючі стан хімічної рівноваги.
12. В яку сторону зміститься рівновага при підвищенні температури в наступній реакції: $4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O + 2Cl_2 + qx$?
13. В яку сторону зміститься рівновага реакції $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O + qx$ при збільшенні в системі тиску?
14. Дайте визначення фази, компонента, числа ступенів свободи.
15. Сформулюйте правило фаз і напишіть його математичний вираз.

Задачі.

1. Як змінюється швидкість прямої і зворотної реакції $4HCl + O_2 \leftrightarrow 2H_2O_{нар} + 2Cl_2$ при збільшенні тиску в два ?
2. В скільки разів збільшиться швидкість прямої реакції $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ яка проходить в закритій посудині, якщо збільшити тиск у 5 разів без зміни температури?
3. Як зміниться швидкість прямої і зворотної реакції $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$, яка проходить в закритій посудині при високій температурі, якщо збільшити тиск в 3 рази?
4. Визначити швидкість реакції $2SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2SO_3$ у початковий момент часу і через деякий час, коли прореагує 60% речовини SO_2 , якщо її початкова концентрація рівна 1,8 моль/л, а кисню 0,6 моль/л. Константа швидкості реакції рівна 0,8.

РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОХІМІЯ

§ 1. Властивості розчинів електролітів

Речовини, які в розчинах чи в розплавах дисоціюють на йони і проводять електричний струм, називаються *електролітами*.

Йони – це заряджені частинки, які утворюються з атомів, коли атоми втрачають або приєднують електрони. Позитивно заряджені йони називаються *катіонами*, а негативно заряджені – *аніонами*.

Процес розпаду електролітів на йони називають *електролітичною дисоціацією*. Це зворотній процес і в розчині встановлюється динамічна рівновага між йонами і недисоційованими молекулами. Вивчав електролітичну дисоціацію шведський вчений С. Арреніус .

Електроліти поділяють на сильні і слабкі. У розчинах сильних електролітів будь-якої концентрації молекули продисоційовані і між йонами в розчині виникають сили електростатичної взаємодії. До сильних електролітів належать неорганічні кислоти, луги, більшість солей.

У розчинах слабких електролітів повна дисоціація молекул на йони досягається тільки при великих розведеннях.

Для характеристики стану електролітів в розчинах користуються такими даними, як *ступінь дисоціації* і *константа дисоціації*.

Ступінь дисоціації α – це відношення кількості продисоційованих молекул до загальної кількості молекул в розчині.

Ступінь дисоціації зростає при розведенні розчину і при повній дисоціації $\alpha = 1$ або 100%.

Ступінь дисоціації сильних електролітів практично не залежить від концентрації розчину, а відхилення значення α від 1 або 100% пояснюються для них утворенням асоціатів. Для концентрованих розчинів $\alpha < 1$, що пояснюється існуванням електростатичної міжйонної взаємодії.

До слабких електролітів належать органічні кислоти і основи, деякі не органічні кислоти (H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 , HCN , HF , HOCl , HNO_2), галогеніди ртуті, свинцю, багато комплексних йонів. Характерною особливістю слабких електролітів є встановлення у розчині динамічної рівноваги між йонами і молекулами розчиненої речовини. Наприклад, при дисоціації оцтової кислоти



Із збільшенням концентрації розчину за принципом Ле-Шательє рівновага зміщується вправо, тобто дисоціація посилюється, а тому α зростає.

Ступінь дисоціації залежить від концентрації розчину, хімічної природи розчиненої речовини, розчинника, а саме від його діелектричної проникності. Наприклад, бензольний розчин HCl практично не проводить електричний струм, а водний розчин HCl є сильним електролітом. Отже, електролітом є не сама речовина, а речовина і розчинник, які і утворюють електролітичний розчин, що проводить електричний струм. Тому поділ електролітів на сильні і слабкі є умовним.

Ступінь електролітичної дисоціації визначають вимірюванням електропровідності розчинів різних концентрацій, або експериментально за величиною *ізотонічного коефіцієнту* (i).

Ізотонічний коефіцієнт визначається за формулою:

$$i = \frac{C(1-\alpha) + C \cdot n \cdot \alpha}{C} \quad (5.1)$$

де C - концентрація розчину електроліту (моль/л);

α – ступінь дисоціації;

n – число йонів, на яке дисоціює молекула електроліту.

З формули (5.1) визначають α :

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \quad (5.2)$$

Константа дисоціації дорівнює відношенню добутку концентрації йонів електроліту до концентрації недисоційованих молекул. Оскільки електролітична дисоціація слабких електролітів є оборотним процесом, то вона підлягає *закону діючих мас*. Наприклад, для якогось слабого електроліту АК, рівняння дисоціації буде:



Позначивши концентрацію йонів як $[K^+]$ і $[A^-]$, а концентрацію недисоційованих молекул через $[KA]$, визначимо константу рівноваги:

$$K_p = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]} \quad (5.4)$$

Для слабких електролітів K_p називається *константою дисоціації* $K_{дис}$

Чим менше значення $K_{дис}$, тим слабший електроліт. $K_{дис}$ не залежить від концентрації розчину електроліту, а залежить від температури. Ступінь дисоціації α та константа дисоціації $K_{дис}$ розбавлених розчинів пов'язані рівнянням :

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} \quad (5.5)$$

Завдяки силам електростатичної взаємодії кількість йонів в розчині стає дещо меншою від їх кількості, яка мала би бути відповідною до концентрації розчину при певній дисоціації молекул. Тому, для кількісної оцінки властивостей розчинів сильних електролітів, характеристики властивостей і стану йонів у розчині користуються величиною, яку називають *активністю* (a). Активність йону (або речовини) є функцією концентрації і визначається за формулою :

$$a = \gamma \cdot C \quad (5.6)$$

Для безмежно розбавлених розчинів $\gamma = 1$ і тоді $\alpha = C$. При збільшенні концентрації сили взаємодії між йонами зростають, а коефіцієнт активності зменшується.

Коефіцієнт активності залежить не лише від концентрації, але й від природи електроліту, температури та іонної сили розчину.

Йонна сила (I) сильного електроліту враховує міжйонну взаємодію і визначається як півсума добутків концентрацій всіх йонів в розчині C на квадрат їхнього зарядового числа Z_i :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (5.7)$$

В розбавлених розчинах коефіцієнт активності даного електроліту залежить тільки від йонної сили розчину і не залежить від виду інших електролітів, що знаходяться в розчині (правило йонної сили).

§ 2 . Електропровідність розчинів електролітів

Здатність речовини проводити електричний струм називається **електропровідністю**. Електропровідність L - це величина, обернена опору провідника струму:

$$L = 1/R, \quad (5.8)$$

яка має розмірність См (сименс) або Ом^{-1}

Розрізняють дві форми електропровідності: **електронну** і **йонну**.

Носіями струму в електронній електропровідності є електрони, а в йонній – йони. Відповідно до цього, провідники поділяють на провідники I-го і II-го роду. До провідників I-го роду належать метали, їх карбіди, нітриди, графіт, йод і деякі оксиди. Носіями електричного струму в них є електрони.

До провідників II-го роду належать розчини електролітів і проходження струму в них відбувається завдяки переміщенню йонів.

Так, як швидкість руху \bar{v} у багато разів більша за швидкість руху йонів, то електропровідність провідників I-го роду значно перевищує електропровідність провідників II-го роду.

Здатність розчинів проводити електричний струм кількісно оцінюють за величинами **питомої** або **еквівалентної** (молярної) електропровідності.

Питома електропровідність (κ) – це електропровідність 1 см^3 розчину електроліту, розмішеного між двома електродами, що мають площу 1 см^2 кожен і віддалені один від одного на відстань 1 см .

Питома електропровідність обернено пропорційна питомому опору:

$$\kappa = 1/\rho \quad (5.9)$$

і має розмірність $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$

Опір провідника визначається за формулою:

$$R = \rho \cdot l / S \quad (5.10)$$

де ρ – питомий опір матеріалу, з якого виготовлений провідник;

l – довжина провідника, см;

S – площа поперечного перерізу, см².

З формули (5.10) визначаємо ρ :

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \quad (5.11)$$

Підставляємо (5.11) у формулу (5.9), одержимо :

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S}, \quad (5.12)$$

де $\frac{l}{S}$ – це величина стала для електродної посудини ($l / S = K$), і рівняння (5.12) можна записати у вигляді:

$$\kappa = \frac{K}{R} \quad (5.13)$$

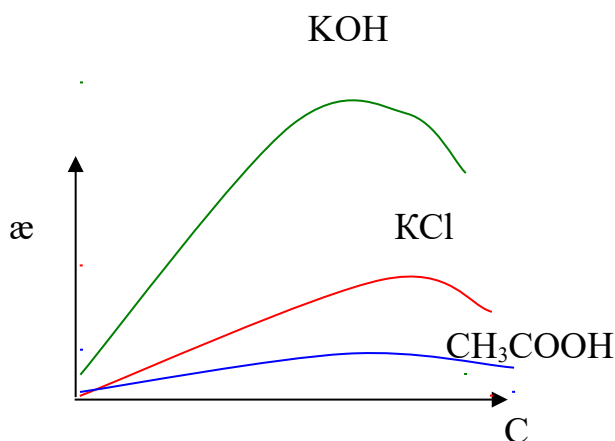
Так як $L = 1/R$, то з формули (5.10) при $l = l$ і $S = l$ одержимо:

$$\kappa = L, \quad (5.14)$$

а це означає, що: κ дорівнює силі струму, що проходить за 1 с через стовпчик рідини, довжиною 1см і перерізом 1см², що знаходиться між двома електродами при різниці потенціалів в 1В.

§ 3. Залежність κ і λ від концентрації електроліту

При збільшенні концентрації електроліту збільшується кількість носіїв електричного струму (йонів), і κ зростає до певного значення, а потім починає спадати, бо при достатньо високій концентрації зменшується ступінь дисоціації (в розчинах слабких електролітів), або зростає вплив взаємного притягання йонів, що зменшує швидкість їх руху (в розчинах сильних електролітів) (мал.17).



Мал.17. Залежність κ від концентрації

Еквівалентна електропровідність λ – це електропровідність розчину, що містить один еквівалент речовини і розміщений між електродами, відстань між якими 1см.

Число мілілітрів розчину, в якому міститься 1 моль розчиненого електроліту, називається **розведенням φ** :

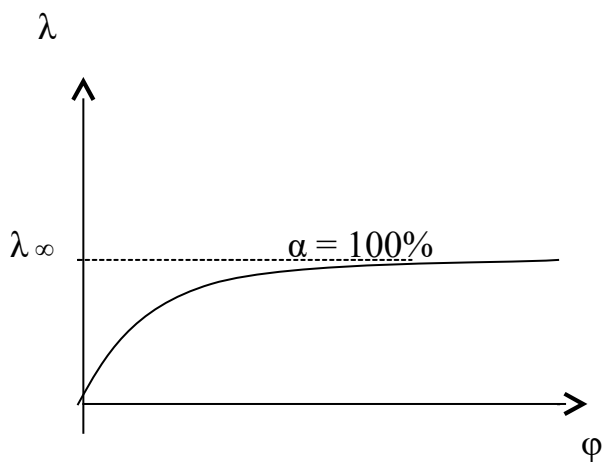
$$\varphi = \frac{1}{c} \quad (5.15)$$

λ має розмірність $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{см}^2$

При розведенні розчину λ зростає, бо число молекул за будь-якого розведення залишається незмінним і дорівнює одному еквіваленту.

Для сильного електроліту кількість йонів – величина стала, із зростанням розведення розчинів буде збільшуватись їх рухливість, тому λ зростає до певного граничного значення поки через сильне розведення йони перестануть взаємодіяти між собою.

Аналогічні зміни спостерігаються і для слабких електролітів, тільки в цьому випадку збільшення λ визнане не тільки підсиленням рухливості йонів, а й збільшенням кількості йонів за рахунок зростання ступеня дисоціації α , викликаного розведенням розчину (мал. 18).



Мал. 18 Залежність λ від концентрації

Між λ і c існує наступна залежність:

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C}, \quad (5.16)$$

де C – еквівалентна концентрація розчину електроліту.

Еквівалентну електропровідність при $\alpha = 100\%$ називається **граничною λ_∞** або **еквівалентною електропровідністю при безмежному розведенні**.

Коли $\alpha = 100\%$, в безмежно розведених розчинах повністю відсутня взаємодія між йонами.

Ступінь дисоціації α можна визначити через електропровідність за формулою:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (5.17)$$

де λ_{∞} - гранична електропровідність.

Цю формулу в 1887 р. запропонував С. Арреніус.

§ 4. Закон Ф. Кольрауша

Порівнюючи значення λ_{∞} двох пар електролітів з спільними катіонами і з різними аніонами, Ф.Кольрауш помітив, що різниця λ_{∞} у кожній парі електролітів не залежить від того, з якими катіонами зв'язані аніони, а залежить тільки від цих аніонів. Аналогічні результати Ф.Кольрауш одержав і з електролітами, в яких у кожній парі катіони різні, а аніони однакові.

Звідси був зроблений висновок: λ_{∞} складається з незалежних одна від одної граничних молярних електропровідностей (електричних рухливостей катіона e^+ і e^-):

$$\lambda_{\infty} = e^+ + e^- \quad (5.18)$$

Рівняння (5.18) є записом закону *незалежності руху йонів* (закону Кольрауша).

Для кожного йону рухливість є величиною сталою і вона пропорційна його абсолютній швидкості. Рухливість йонів залежить від розмірів і ступеня гідратації йонів, природи розчинника і температури.

Рухливість йонів дорівнює добутку їх швидкості v на сталу Фарадея ($F = 96500$ Кл/моль):

$$e^+ = v_+ \cdot F \quad (5.19)$$

$$e^- = v_- \cdot F \quad (5.20)$$

Звідси рівняння (5.18) можна записати у вигляді:

$$\lambda_{\infty} = v_+ \cdot F + v_- \cdot F = F (v_+ + v_-) \quad (5.21)$$

§ 5. Рухливість йонів H^+ і OH^-

У порівнянні із значеннями рухливостей катіонів та аніонів, йони H^+ і OH^- мають дуже високу рухливість:

$$e_{H_3O^+} = 349,81, \quad e_{OH^-} = 198,30$$

Причина полягає у механізмі переміщення цих йонів у воді у порівнянні з механізмом переміщення інших йонів.

У водних розчинах йон H^+ знаходиться у вигляді йону гідроксонію H_3O^+ .

Під дією електричного поля цей йон переходить до найближчої молекули води. Утворюється новий йон H_3O^+ , який передає свій протон наступній молекулі води. Аналогічно переміщується йон H^+ в розчині від молекули води до йону OH^- . В обох випадках електричний струм виникає не в результаті руху йонів, а в результаті перестрибування протону H^+ від однієї частинки до іншої.

В йону OH^- рухливість менша ніж в H_3O^+ , бо протон в молекулі води зв'язаний міцніше, ніж в протону гідроксонію.

§ 6. Практичне застосування електропровідності

Кондуктометричне титрування. Вимірювання електропровідності має велике практичне значення. За допомогою електропровідності можна визначити загальну або титровану кислотність, основність органічних кислот, розчинність малорозчинних сполук та їх добуток розчинності, вологість різних об'єктів, ступінь мінералізації води та її йонний добуток, у медичних дослідженнях, при визначенні вологості зерна.

У електропровідних середовищах електропровідність вимірюють для контролю технологічних процесів, оцінки якості води, у технічній електрохімії.

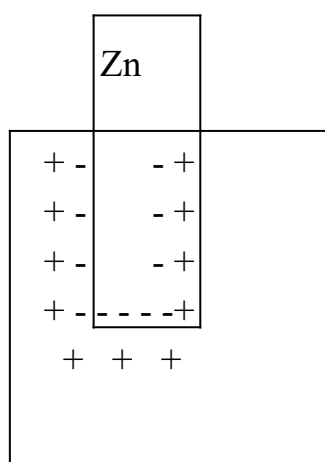
Широко вимірювання електропровідності використовують у наукових дослідженнях для визначення будови молекул комплексних сполук, вивчення механізмів взаємодії компонентів у бінарних сумішах, для контролю промивання осадів.

Вимірювання електропровідності відіграє роль індикатора у методі кондуктометричного титрування коли необхідно визначити концентрацію забарвлених або каламутних розчинів, для яких кольорові індикатори застосувати не можна. При цьому після кожного прилитого об'єму титранту вимірюють кондуктометром електропровідність і за даними кондуктометричного титрування будують криву титрування, за якою визначають об'єм прилитого титранту в Т.Е., потім за правилом еквівалентів розраховують концентрацію даного розчину.

§ 7. Електродні потенціали і електрорушійні сили

При зануренні металевої пластинки в водний розчин її солі на межі метал – розчин виникає різниця потенціалів, яку називають *електродним потенціалом*.

Розглянемо як це відбувається: нехай цинкову пластинку ($E_{Zn}^0 = -0,78\text{ В}$) зануримо в розчин $ZnSO_4$, з поверхні металу в розчин переходять позитивно заряджені йони Zn^{2+} , а на пластинці залишаються електрони, внаслідок чого пластинка заряджається негативно. Йони Zn^{2+} , які перейшли в розчин, притягуються протилежно зарядженою пластинкою і розміщуються поблизу неї. Утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ), який перешкоджає дальшому переходу катіонів Zn^{2+} з пластинки в розчин, а також виникає зворотній процес – перехід катіонів з розчину в метал. Коли швидкості цих протилежно направлених процесів в системі зрівнюються, встановлюється динамічна рівновага, причому кількість йонів, що перейшли з металу в розчин, буде дорівнювати кількості йонів, які перейшли з розчину в метал, мал. 19.



Мал. 19. Будова подвійного електричного шару.

Якщо взяти мідну пластинку ($E_{Cu}^0 = 0,34\text{ В}$) і занурити її в розчин $CuSO_4$, то буде переважати зворотний процес і йони Cu^{2+} будуть втрачати свою гідратну оболонку і переходити з розчину в кристалічну ґратку металу, надаючи пластинці позитивного заряду, а сам розчин набуде негативного заряду, внаслідок надлишку в ньому негативно заряджених аніонів SO_4^{2-} . Між мідною пластинкою і розчином $CuSO_4$ виникає ПЕШ і певний електродний потенціал. Передавати свої катіони в розчин і заряджатися негативно здатні тільки хімічно активні метали.

На виникнення електродного потенціалу впливає:

- міцність кристалічної ґратки (енергія зв'язку йонів в кристалічній ґратці E_3);
- енергія гідратації йонів (E_T).

Для виділення йону металу з пластинки в розчин необхідно здійснити роботу, яка дорівнює енергії гідратації, тобто енергії зв'язку йону з молекулами води. В залежності від того, яка енергія більша E_3 чи E_T , йони будуть переходити з пластинки в розчин, якщо $E_3 < E_T$, або з розчину на металеву пластинку, якщо $E_3 > E_T$.

Різниця електричних потенціалів виникає і при контакті двох розчинів електролітів різної концентрації. При цьому позитивно заряджається більш розведений розчин. Внаслідок різниці в рухливості і швидкості дифузій йонів в розчинах виникає так званий *дифузійний потенціал* (дифузійна різниця потенціалів). Наприклад, при контакті двох розчинів кислот різної концентрації позитивно зарядиться більш розведений розчин, бо йони H^+ більш рухливі, ніж йони кислотних залишків і з більшою швидкістю переходять з концентрованого розчину в розведений.

Електродний потенціал залежить від *активності йонів* металу в розчині і *температури*. Ця залежність виражається рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{Fn} \ln a \quad \text{або} \quad E = E^0 + \frac{RT}{Fn} \ln c, \quad (5.22)$$

де E^0 – стандартний електричний потенціал;

R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/мольК,

T – температура, К;

a – активність йонів в розчині;

F – стала Фарадел, $9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль;

n – заряд йону.

Якщо у формули (5.22) замість R , T та F підставити відповідні значення і перевести \ln в \lg , то одержимо більш спрощену формулу рівняння Нернста:

$$E = E^0 + \frac{8,134 \cdot 298 \cdot 2,303}{9,648 \cdot 10^4 \cdot n} \lg c = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg c, \quad (5.23)$$

де c – молярність для розбавлених розчинів (моль/кг).

Стандартний електродний потенціал (E^0)

E^0 – *стандартний електродний потенціал* – це потенціал, який виникає при зануренні металу в розчин, в якому активність йонів цього металу дорівнює 1 кмоль/м³. Його ще називають *нормальним електродним потенціалом*.

Так як абсолютне значення електродного потенціалу визначити не можливо, то його визначають відносно *водневого електроду*, потенціал його умовно приймають за нуль, в якості електроду порівняння можна використовувати *хлорсрібний* або *каломельний* електроди.

У відповідності до значень стандартних електродних потенціалів всі метали розміщують у так званий ряд активності:

K, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Ni, Pb, (H), Cu, Ag, Au.
-2,92 -2,71 -2,37 -1,66 -0,76 -0,44 -0,24 -0,13 0 +0,34 +0,80 +1,50

Негативне значення E^0 мають метали, які розміщені до Гідрогену і позитивне – ті, що після нього.

Значення [E^0] визначені при температурі 298 К.

§ 8. Гальванічні елементи. Електрорушійна сила

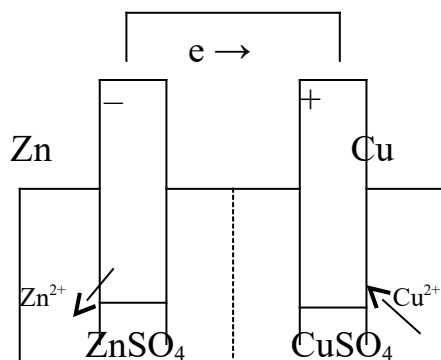
Гальванічний елемент – це пристрій, в якому енергія хімічної реакції перетворюється в електричну.

Гальванічні елементи є:

- 1) хімічні;
- 2) концентраційні;
- 3) окисно-відновні ланцюги.

В процесі роботи гальванічного елементу струм переноситься у метали електронами, а в розчинах – йонами. В місці контакту металу з розчином перенесення здійснюється відповідно до електрохімічної окисно-відновної реакції. В основі будь-якої ЕРС лежать окремі різниці потенціалів у замкнутому ланцюгу.

Розглянемо принцип роботи хімічного гальванічного елементу Якобі-Даніеля (мал. 20).



Мал. 20. Схема гальванічного елементу Якобі-Даніеля.

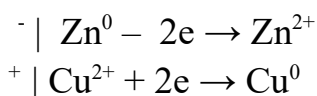
Він складається з цинкового та мідного електродів, занурених в розчини своїх солей (ZnSO_4 , CuSO_4), розчини відокремлені один від одного пористою перегородкою, замість якої можна застосувати “солевий міст” – скляну зігнуту трубку, заповнену насиченим розчином KCl або NH_4NO_3 . Схема гальванічного елементу: $(-) \text{Zn} / \text{ZnSO}_4 // \text{CuSO}_4 / \text{Cu} (+)$

Якщо електроди з'єднанні провідником першого роду, то в системі виникає електричний струм.

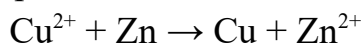
Zn – як більш активний метал, виділяє катіони Zn^{2+} в розчин, а сама пластинка цинку набуває негативного заряду, мідна пластинка при цьому заряджається позитивно. Якщо ці дві пластинки сполучити між собою провідником, то електрони від цинкової пластинки перейдуть на мідну. Це порушує рівновагу у подвійному електричному шарі і виникає самодовільний процес, при якому цинкова пластинка розчиняється, а на мідній відбувається процес відновлення катіонів Cu^{2+} з розчину завдяки електронам, які перейдуть на мідну пластинку від цинкової по провіднику. Вільні аніони

SO_4^{2-} мідного електроду через пористу перегородку рухаються назустріч один одному.

На електродах проходять електрохімічні процеси: окислення – на цинковому і відновлення – на мідному електроді:



Підсумкова реакція:



За рівнянням Нернста визначають потенціал цинкового і мідного електродів, а потім беруть їх різницю:

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (5.24)$$

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (5.25)$$

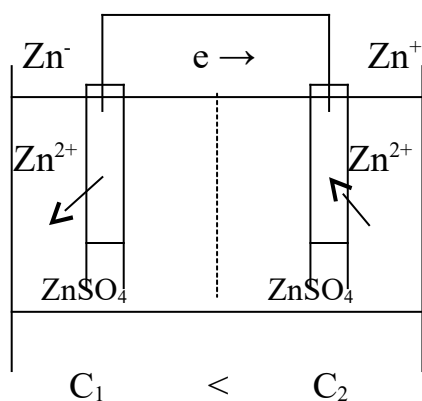
$$E_{\text{PC}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} \quad (5.26)$$

Гальванічний елемент буде працювати, якщо $E_{\text{PC}} > 0$, чим далі один від одного стоять метали у ряду напруг, тим більше значення E_{PC} гальванічного елемента.

Концентраційний гальванічний елемент

Гальванічний елемент, в якому джерелом енергії є робота вирівнювання концентрацій (активностей) іонів, називають *концентраційними*.

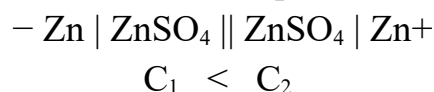
Він складається з двох пластинок одного і того ж металу, з'єднаних провідником першого роду і занурених в розчини його солі різної концентрації. Електрод, занурений в розчин з меншою концентрацією буде окислюватись і його катіони будуть переходити в розчин. Сам електрод при цьому заряджається негативно. А на електроді, зануреному у більш концентрований розчин буде відбуватись процес відновлення катіонів металу з розчину. Сам електрод набуває позитивного заряду (мал. 21).



Мал. 21 Схема концентраційного гальванічного елемента.

Таким чином, на обох електродах відбуваються процеси, які приводять до вирівнювання концентрацій йонів в розчинах.

Схема гальванічного концентраційного елемента:



Процеси, що відбуваються на електродах:

-	$\text{Zn}^0 - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$
+	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Zn}^0$

ЕРС концентраційного гальванічного елемента визначається за формулою:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (5.27)$$

або:
$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}, \quad (5.28)$$

а для нашого прикладу E буде дорівнювати:

$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_2}{C_1} \quad (5.29)$$

Типи розв'язків задач

Задача 1. Обчислити потенціал срібла, зануреного в розчин з концентрацією йонів Ag^+ в розчині 0,02 Н при 25°C.

Розв'язок:

Для розв'язання цієї задачі застосовуємо формулу:

$$e = e_0 + \frac{0,059}{n} \lg Ci$$

Нормальний потенціал срібла – $e_0 = + 0,799$ (з таблиці). Валентність срібла = 1.

$$e = 0,799 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg 0,02 = 0,799 + 0,059 \cdot (-1,699) = 0,699 \text{ в}$$

Задача 2. Обчислити електрорушійну силу мідно – цинкового елемента, в якому концентрація йонів Cu^{2+} в розчині дорівнює 0,0005 Н, а йонів Zn^{2+} в розчині – 0,5Н. Температура 25°C.

Розв'язок:

Обчислюємо електрорушійну силу по формулі:

$$E = e_{Cu^{2+}/Cu} - e_{Zn/Zn^{2+}} = (e_0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{n} \lg C_{i_{Cu^{2+}}}) - (e_0_{Zn/Zn^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg C_{i_{Zn^{2+}}}) =$$

$$= e_0_{Cu^{2+}/Cu} - e_0_{Zn/Zn^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{i_{Cu^{2+}}}}{C_{i_{Zn^{2+}}}}$$

Знаходимо в таблиці значення нормальних електродних потенціалів:

$$e_0_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34 \text{ В}; \quad e_0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,763 \text{ В.}$$

Підкладаємо числові дані у формулу, отримуємо:

$$E = 0,34 - (-0,763) + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,0005}{0,5} = 1,13 + \frac{0,059}{2} (-3) = 1,04 \text{ В.}$$

Задача 3. При 25°C при розведенні в 64 л питома електропровідність масляної кислоти (C₃H₇COOH) рівна 1,812·10⁻⁴ ом⁻¹·см⁻¹. Обчислити ступінь електролітичної дисоціації. Рухливість йону C₃H₇COO⁻ = 40,3.

Дано:	Розв'язок:
t = 25°C	Скористуємось формулою $\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V$
V = 64 л	$\lambda_v = 1,812 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 \cdot 64 = 11,6 [\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{екв}^{-1}]$
$\chi = 1,812 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Визначаємо: λ_∞ за формулою Кольрауша:
$\alpha - ?$	$\lambda_\infty = l_k + l_a$, тоді $\lambda_\infty = l_{C_3H_7COO^-} + l_{H^+}$

Рухливість йонів вибираємо з таблиці, тому:

$$\lambda_\infty = 40,3 + 315 = 355,3.$$

По формулі Арреніуса визначаємо ступінь дисоціації:

$$\alpha = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} = \frac{11,6}{355,3} = 0,0326 = 3,26\%$$

Задача 4. Питома електропровідність розчину NH₄OH при 18°C і концентрації 0,0109 Н має величину 1,02·10⁻⁴ ом⁻¹·см⁻¹, а при концентрації 0,0219 Н – 1,50·10⁻⁴ ом⁻¹·см⁻¹. Обчислити для вказаних розчинів ступінь дисоціації NH₄OH і концентрацію гідроксильних йонів.

Дано:	Розв'язок:
t = 18°C	Знаходимо значення еквівалентних електропровідностей для розчинів з концентрацією C ₁ і C ₂ за формулою:
C ₁ = 0,0109 Н	
$\chi_1 = 1,02 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda_v = \chi \cdot 1000 \cdot V$
C ₂ = 0,0219 Н	Ми знаємо, що $V = \frac{1}{C}$, тоді формула приймає вигляд:
$\chi_2 = 1,50 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda_v = \chi \cdot \frac{1000}{C}$
$\alpha_1 - ?$, $\alpha_2 - ?$	Підставляємо числові дані:

$$C'_{OH^-} - ?, C''_{OH^-} - ? \quad \lambda_1 = \frac{\chi \cdot 1000}{C_1} = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0109} = 9,38 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{екв}^{-1}$$

$$\lambda_2 = \frac{\chi_2 \cdot 1000}{C_2} = \frac{1,50 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0219} = 6,85 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{екв}^{-1}$$

За формулою Кольрауша, використовуючи дані з таблиці, знаходимо:

$$\lambda_{\infty} = l_{NH_4^+} + l_{OH^-} = 238,4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} - \text{екв}^{-1}$$

Значення a визначаємо за формулою Арреніуса:

$$a_1 = \frac{\lambda_1}{\lambda_{\infty}} = \frac{9,38}{238,4} = 0,0393 = 3,39\%$$

$$a_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_{\infty}} = \frac{6,85}{238,4} = 0,0287 = 2,87\%$$

Обчислюємо концентрацію йонів OH^- в розчинах:

$$C'_{OH^-} = a_1 C_1 = 0,0393 \cdot 0,0109 = 4,28 \cdot 10^{-4} \text{ г} - \text{йон} / \text{л}$$

$$C''_{OH^-} = a_2 C_2 = 0,0287 \cdot 0,0219 = 6,29 \cdot 10^{-4} \text{ г} - \text{йон} / \text{л}$$

Задача 5. При 18°C питома еквівалентність 5%-ного розчину $Mg(NO_3)_2$ рівна $4,38 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, густина його – $1,038 \text{ г/см}^3$. Обчислити значення еквівалентної електропровідності розчину і ступеня дисоціації солі в розчині.

Розв'язок:

Знаходимо молярну концентрацію еквівалента 5%-ного розчину $Mg(NO_3)_2$:

$$c = \frac{m \cdot d \cdot 1000}{100 \cdot E_{Mg(NO_3)_2}} = \frac{5 \cdot 1,038 \cdot 1000}{100 \cdot 74,17} = 0,6997 \text{ моль} / \text{л}$$

де d – густина розчину.

Еквівалентну електропровідність обчислюємо за формулою:

$$\lambda_0 = \frac{\chi \cdot 1000}{c} = \frac{4,38 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0,6997} = 62,61 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Значення λ_{∞} знаходимо по формулі:

$$\lambda_{\infty} = l_{\kappa} + l_a$$

Дані рухливостей йонів беремо з таблиці:

$$l_{1/2Mg^{2+}} = 44,6; \quad l_{NO_3^-} = 62,6.$$

По формулі $\frac{\lambda_v}{\lambda_{\infty}} = \alpha$ обчислюємо α :

$$\alpha = \frac{62,61}{107,2} = 0,584, \text{ або } a = 58,4\%.$$

Задача 6. Обчислити при 18°C електрорушійну силу концентраційного срібного елемента, в якому взято 0,1 Н і 0,01 Н розчини $AgNO_3$. При цій температурі еквівалентна електропровідність 0,1Н розчину рівна $94,3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, а 0,01 Н розчину – $107,8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Розв'язок:

Електрорушійну силу концентраційного елемента визначають за формулою:

$$E_{\text{кон}} = \frac{0,058}{n} \cdot \lg \frac{c_1}{c_2},$$

де $c_1 > c_2$.

Для AgNO_3 $n = 1$. Для обчислення концентрацій йонів срібла c_1 і c_2 визначаємо ступінь дисоціації солі AgNO_3 в розчинах за формулами:

$$\lambda_{0,1n} = \frac{\lambda_{0,1n}}{\lambda_{\infty}}; \quad \lambda_{0,01n} = \frac{\lambda_{0,01n}}{\lambda_{\infty}}$$

λ_{∞} знаходять, використовуючи значення рухливостей йонів.

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{Ag}^+} + l_{\text{NO}_3^-} = 53,2 + 62,6 = 115,8 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2;$$

$$\lambda_{0,1n} = \frac{94,3}{115,8} = 0,814; \quad \lambda_{0,01n} = \frac{107,8}{115,8} = 0,93;$$

Підставляємо значення у формулу Нернста:

$$E_{\text{конц}} = 0,058 \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 0,814}{0,01 \cdot 0,93} = 0,0545 \text{ В.}$$

Запитання і задачі для самоперевірки

1. Що називається електродним потенціалом?
2. Напишіть формулу Нернста для потенціалу окремого електроду.
3. Поясніть суть теорії гальванічного елемента Данієля-Якобі.
4. Напишіть формулу електрорушійної сили гальванічного елемента.
5. Як створений і як працює водневий електрод?
6. Що називається нормальним потенціалом?
7. По якому принципу складений ряд напруг?
8. В чому принцип дії хімічних, концентраційних і окислювально – відновних гальванічних ланцюгів?
9. В чому суть потенціометричного визначення рН?
10. Яка будова скляного електроду?
11. Що називається питомою і еквівалентною електропровідністю?
12. Напишіть математичну залежність між питомою і еквівалентною електропровідністю.
13. Як впливає розведення розчину на питому і еквівалентну електропровідність? Накресліть графіки.
14. Яке розведення називають безкінечним?
15. Сформулюйте закон Кольрауша.
16. Які йони володіють найбільшою рухливістю?
17. Як впливає температура на електропровідність?
18. З чого складається процес кондуктометричного титрування?

Задачі.

1. Питома електропровідність 0,1 Н оцтової кислоти дорівнює $4,6 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Обчислити еквівалентну електропровідність.
2. Обчислити електродний потенціал цинку в 0,01 Н розчині ZnSO_4 , якщо ступінь дисоціації дорівнює 1.
3. Обчислити електрорушійну силу гальванічного елемента:
 $\text{Cd} \mid \text{CdSO}_4 \parallel \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn}$, при температурі 25°C , якщо концентрація CdSO_4 рівна 0,1 моль/л, а концентрація ZnSO_4 – 0,2 моль/л і ступінь електролітичної дисоціації кожної з солей рівний 40%.
4. Обчислити потенціал срібла, зануреного в розчин з концентрацією йону срібла 0,02 моль/л при температурі 25°C .
5. Обчислити потенціал кадмію, зануреного в розчин з концентрацією йону кадмію 0,005 моль/л при температурі 25°C .
6. Обчислити при 25°C потенціал цинкового електроду в 0,05 Н розчині хлористого цинку. Ступінь дисоціації прийняти 80%.
7. Обчислити електрорушійну силу гальванічного елемента:
 $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \parallel \text{NiSO}_4 \mid \text{Ni}$, при температурі 25°C , якщо концентрація AgNO_3 рівна 0,05 моль/л, а концентрація NiSO_4 – 0,005 моль/л. Ступінь дисоціації солей рівний одиниці.
8. Обчислити електрорушійну силу гальванічного елемента:
 $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \parallel \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \mid \text{Cd}$, якщо концентрація AgNO_3 рівна 0,1 моль/л, а концентрація $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ – 0,5 моль/л. Ступінь дисоціації $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в розчині рівна 48%, а AgNO_3 – 81%. Температура розчину 25°C .
9. При 25°C електрорушійна сила гальванічного елемента:
 $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{ZnSO}_4 \mid \text{Zn}$, рівна 0,018 В. Визначити ступінь електролітичної дисоціації кожної з солей, якщо концентрація одного розчину ZnSO_4 рівна 0,5 моль/л, а концентрація другого розчину ZnSO_4 – 0,2 моль/л.
10. Обчислити електрорушійну силу гальванічного елемента (при 18°C):
 $\text{Ag} \mid \text{AgNO}_3 \parallel \text{AgNO}_3 \mid \text{Ag}$, якщо концентрація одного розчину AgNO_3 рівна 0,5 моль/л, а концентрація другого розчину AgNO_3 – 0,05 моль/л. Еквівалентна електропровідність 0,05 М розчину рівна 99,5.

ЧАСТИНА 2

Колоїдна хімія – це наука про дисперсні системи та процеси що в них протікають. Виникнення колоїдної хімії, як науки вважають 1861 р., коли англійський вчений Т. Грем сформулював основні уявлення про колоїдні системи і ввів термін „колоїд”. В Росії основоположником колоїдної хімії був російський ботанік і хімік Київського університету І.Г. Борщов (1833-1878 р.р.)

Великий внесок в розвиток фізичної і колоїдної хімії зробили також вчені М.М. Бекетов, Г.І. Гесс, М.С. Курнаков, М.Д. Зелінський, М.М. Семенов, П.А. Ребіндер, М.П. Шилов, М.П. Песков.

Колоїдна хімія має такі розділи:

1. Фізико – хімія дисперсних систем вивчає властивості та методи їх одержання.
2. Фізико – хімія поверхневих явищ вивчає різні сорбційні процеси. Знання поверхневих явищ допомагає зрозуміти структуру та властивості різних типів мембран.
3. Розчини високомолекулярних сполук (ВМС).
4. Мікрогетерогенні системи. Колоїдні поверхнево – активні речовини (ПАР).

Знання законів колоїдної хімії дає можливість зрозуміти механізми складних фізико – хімічних, біологічних та механічних процесів, які лежать в основі методів контролю за якістю продукції, а також дає можливість керувати технологічним циклом виробництва, дозволяє зрозуміти механізм явищ, що відбуваються під час оброблення харчових матеріалів, керувати структурою та якістю продуктів. Більшість сировини для харчової промисловості та продукти харчування являють собою колоїдні системи або високомолекулярні сполуки. Об'єктами колоїдної хімії є природні та синтетичні полімери, поверхнево – активні речовини, різні дисперсні системи (суспензії, емульсії, аерозолі, порошки, піни).

Велике значення має застосування законів колоїдної хімії в охороні навколишнього середовища. Стічні води підприємств, дим заводських труб і ін. є колоїдними системами. Методи руйнування цих систем ґрунтуються на законах колоїдної хімії.

Знання будови, властивостей, способів одержання простих та складних речовин, хімічних методів їх якісного та кількісного аналізів, умінь свідомо керувати фізико – хімічними та колоїдно – хімічними процесами, допоможе майбутнім спеціалістам розв'язувати різні питання, проблеми під час їх практичної діяльності.

РОЗДІЛ 6. ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

§ 1. Загальна характеристика дисперсних систем

Дисперсною називається система, в якій одна речовина рівномірно розподілена у вигляді дуже дрібних частинок в об'ємі іншої речовини.

Подрібнення однієї речовини в іншій називається *диспергуванням*. Диспергованими можуть бути: тверді речовини в рідинах або газах, рідини в інших рідинах або газах. При цьому частинки диспергованої речовини утворюють окрему фазу, яку називають *дисперсною*. Середовище, в якому розподілені частинки дисперсної фази, називають *дисперсійним*. Отже, будь-яка дисперсна система, незалежно від агрегатного стану речовини, складається з дисперсійного середовища і дисперсної фази. Наприклад, глина у воді – це дисперсна система, в якій глина є дисперсною фазою, а вода – дисперсійним середовищем.

Обов'язковою умовою існування таких систем є нерозчинність дисперсної фази в дисперсійному середовищі.

Основними ознаками дисперсних систем є: 1) гетерогенність;
2) дисперсність.

Гетерогенність вказує на існування міжфазної поверхні між частинками дисперсної фази і дисперсійним середовищем, а *дисперсність* вказує на розмір частинок дисперсної фази.

Чим вища дисперсійність, тим менші розміри частинок дисперсної фази і тим більша *питома поверхня* (поверхня, що припадає на одиницю об'єму диспергованої речовини). Із збільшенням питомої поверхні у дисперсних системах посилюється поверхневі явища, які відбуваються на межі поділу фаз. При великій питомій поверхні більшість частинок дисперсної фази знаходяться на поверхні поділу фаз, вони наділені певною потенціальною енергією. Чим більша питома поверхня, тим більша *поверхнева енергія (G)* – (енергія Гіббса). *Поверхнева енергія при $P, t = const$ дорівнює добутку поверхневого натягу (σ) на площу поверхні (S):*

$$G = \sigma \cdot S \quad (6.1)$$

Поверхневий натяг (σ) – це поверхнева енергія, віднесена до одиниці площі поверхні:

$$\sigma = G/S \quad (6.2)$$

Його ще називають питомою енергією Гіббса або ізобарним потенціалом 1 м² поверхні.

Системи, які мають велику питому поверхню, є термодинамічно нестійкими і прагнуть самовільно зменшити свою дисперсність шляхом

об'єднання частинок у більші укрупнення. Такі системи називаються **агрегатними**.

Із збільшенням розмірів частинок дисперсної фази зменшується питома поверхня і агрегативна стійкість системи зростає. Вперше вивчав агрегативну стійкість дисперсних систем радянський вчений М.П.П'єсков.

За другим законом термодинаміки система завжди прагне зменшити запас вільної енергії до мінімуму. **Є два шляхи зниження поверхневої енергії:**

- 1) зменшення поверхні поділу S за рахунок злипання частинок (агрегації), що веде до руйнування системи;
- 2) зниження поверхневого натягу на межі частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища за рахунок адсорбції.

Щоб підвищити агрегативну стійкість в дисперсну систему вводять речовини – **стабілізатори**, які адсорбуються на частинки дисперсної фази і понижують енергію, що приводить до того, що частинки перестають об'єднуватись між собою і утворювати агрегати. Стабілізатори можуть бути: білки, желатин, крохмаль, ПАР та ін.

§ 2. Класифікація дисперсних систем

1. За розмірами частинок дисперсної фази (за ступенем дисперсності) дисперсні системи класифікують на:

- грубодисперсні, розмір частинок більший за 10^{-3} см;
- мікрогетерогенні, розмір частинок $10^{-2} - 10^{-5}$ см;
- ультрамікрогетерогенні або колоїдно – дисперсні, розмір частинок $10^{-5} - 10^{-7}$ см;
- молекулярно – дисперсні системи, розмір частинок $10^{-7} - 10^{-9}$ см, якщо фаза розчинна у середовищі – це істинні розчини. Така система гомогенна і поверхні поділу фаз немає.

До грубодисперсних систем належать суспензії, емульсії, аерозолі, піни, порошки. Їх частинки видимі у звичайному оптичному мікроскопі.

При переході до колоїдних систем спостерігається різка зміна властивостей. Це пов'язано з тим, що частинки дисперсної фази, маючи розміри $10^{-5} - 10^{-7}$ см утворюють дуже велику питому поверхню і розподіляються по всьому об'єму системи. Їх можна побачити тільки в ультрамікроскоп, а розміри і форму колоїдних частинок можна визначити лише за допомогою електронного мікроскопу, так як їх розміри менші довжини хвилі видимого світла.

Колоїдні системи характеризуються такими основними ознаками:

- певним розміром частинок дисперсної фази (від 10^{-7} до 10^{-5} см);
- гетерогенністю;
- багатоконпонентністю.

2. Класифікація систем за агрегатним станом частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища найбільш поширена (табл. 1).

Табл.1 Класифікація дисперсних систем по агрегатному стану.

Дисперсійне середовище	Дисперсна фаза	Назва системи
Газ	Рідина	Туман
	Тверде тіло	Дим, пил
Рідина	Газ	Піна
	Рідина	Емульсія
	Тверде тіло	Суспензія, колоїдний розчин (золь)
Тверде тіло	Газ	Тверда піна
	Рідина	Тверда емульсія
	Тверде тіло	Сплав, твердий золь

3. Класифікація за міжфазною взаємодією

Ліофобні (грец.) – бояться розчинення. У цих системах слабкі сили міжмолекулярної взаємодії між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Вони термодинамічно нестійкі, тому їх стабілізують спеціальними методами. До них належать: системи з рідкими дисперсійним середовищем (ліозолі), аерозолі, емульсії, піни.

Ліофільні (грец.) – люблять розчинення. Завдяки великим силам міжмолекулярної взаємодії між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища, на поверхні частинок утворюються сольватні (гідратні) оболонки з молекул дисперсійного середовища, що приводять до термодинамічної стійкості таких систем. Частинок дисперсної фази можуть самодовільно диспергуватись у таких середовищах і утворювати колоїдні розчини.

РОЗДІЛ 7. ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА. АДСОРБЦІЯ

§ 1. Адсорбція та її види

Явища, які відбуваються на межі поділу фаз, називаються **поверхневими**. До таких явищ відносяться адсорбція. **Адсорбція** – процес самодовільного поглинання газів, парів або розчинених речовин поверхнею твердого тіла або рідиною при адсорбції відбувається збільшення

концентрації речовин на межі поділу фаз. Та речовина, на поверхні якої проходить адсорбція, називається **адсорбентом**. Речовина, яка адсорбується називається **адсорбтивом**.

Процес поглинання будь – якої речовини іншою, називається **сорбцією**. Якщо цей процес відбувається тільки на поверхні, то це буде **адсорбція**. Якщо поглинута речовина дифундує в об'єм поглинувача і розподіляється по об'єму, то це явище називається **абсорбцією** (поглинання парів води сульфатною кислотою, поглинання водню платиною і т.д.). Процес, який супроводжується хімічною взаємодією, називається **хемосорбцією**.

Адсорбція, абсорбція і хемосорбція об'єднують загальними поняттями – сорбція.

Десорбція – це процес, зворотний до адсорбції. При десорбції молекули і йони відриваються від поверхні і переходять в оточуюче середовище.

Є такі основні види адсорбції:

1. Адсорбція на межі тверде тіло – газ.
2. Адсорбція на межі тверде тіло – розчин.
3. Адсорбція на межі рідина – газ.
4. Йонообмінна адсорбція.
5. Адсорбція на межі поділу двох незмішуваних рідин.
6. Адсорбція електролітів.
7. Адсорбція з багатокомпонентних розчинів.

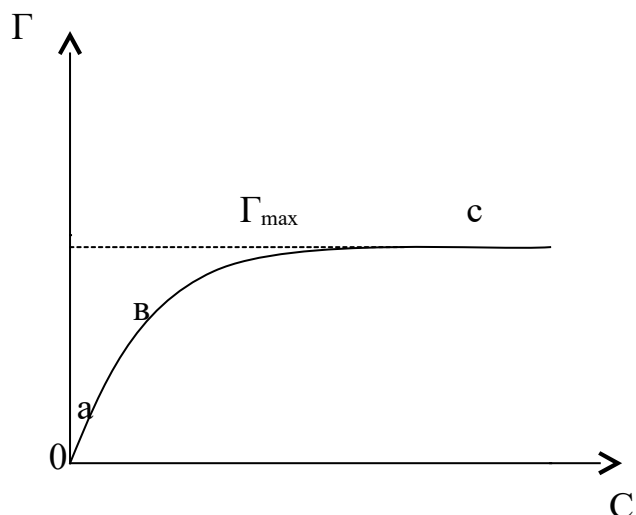
Адсорбція відбувається завдяки надлишку енергії на поверхні адсорбенту. По мірі накопичення на поверхні адсорбенту адсорбтива швидкість адсорбції зменшується, а швидкість десорбції зростає. Коли швидкості цих двох процесів стають рівними, настає стан адсорбційної рівноваги.

Концентрація адсорбтива, що відповідає стану рівноваги, називається **рівноважною**. **Величина адсорбції залежить від таких факторів:**

- природи адсорбенту;
- природи адсорбтива;
- концентрації адсорбенту;
- температури.

При збільшенні температури швидкість адсорбції зменшується, бо адсорбція є екзотермічним процесом.

Залежність адсорбції від концентрації характеризує ізотерма адсорбції Ленгмюра (мал.22).



Мал.22. Ізотерма адсорбції Ленгмюра

По осі абсцис відкладають рівноважні концентрації (c), а по осі ординат – відповідні їм величини адсорбції (Γ). При малих значеннях концентрації адсорбція зростає пропорційно збільшенню концентрації адсорбтива (Oa). На ділянці ізотерми (ab) – область середніх концентрацій, адсорбція зростає повільніше; при великих значеннях концентрацій адсорбція досягає максимального значення і далі збільшення концентрації на адсорбцію не впливає.

Причини адсорбції.

Будь-яка поверхня має запас вільної енергії. Для молекул, що знаходяться всередині твердого тіла, всі сили міжмолекулярної взаємодії взаємно врівноважуються. Ці молекули з усіх сторін оточені точно такими ж молекулами і рівнодійна цих сил рівна нулю. На молекули поверхневого шару діють сили притягання тільки з сторони твердої поверхні і рівнодійна цих сил направлена в її сторону, тому будь-яка поверхня твердого тіла або рідини має запас вільної енергії. Чим більша поверхня, тим більший запас її вільної енергії. За другим законом термодинаміки, всяка система прагне зменшити запас своєї енергії або за рахунок укрупнення частинок, або за рахунок адсорбції.

Залежно від природи адсорбційних сил розрізняють два види адсорбції: ***фізичну*** і ***хімічну***. Хімічну адсорбцію називають також ***хемосорбцією***.

Фізична адсорбція зумовлена дією силових полів поверхневих молекул адсорбенту, при цьому молекули адсорбтиву не втрачають своєї індивідуальності.

Адсорбція відбувається тільки на певних ділянках адсорбенту (виступах, вузлах кристалічних ґраток), які мають більшу надлишкову поверхневу енергію порівняно з площею поверхні.

Для фізичної адсорбції характерні швидка оборотність процесів адсорбція \leftrightarrow десорбція; відсутність стехіометричних співвідношень при визначенні адсорбції; зменшення адсорбції при підвищенні температури; теплові ефекти адсорбції енергетично близькі до значень теплот випаровування ($\sim 10 - 80$ кДж/моль).

Хемосорбція (хімічна адсорбція) зумовлена хімічними реакціями між поверхневими молекулами адсорбенту і адсорбтиву. В результаті хемосорбції на поверхні утворюються хімічні сполуки й окремі молекули втрачають свою індивідуальність. Для неї характерні такі явища: процес практично необоротний; тепловий ефект близький до енергії утворення хімічних сполук $40 - 120$ кДж/моль; підвищення температури сприяє хемосорбції (на відміну від фізичної адсорбції).

Розрізняють *теплоту* адсорбції адсорбенту інтегральну Q , ккал/г, і диференціальну g , ккал/моль. Теплота фізичної адсорбції близька до теплоти фазових переходів і дорівнює $1...10$ ккал/моль, при хемосорбції теплові ефекти можуть становити десятки тисяч кілокалорій на 1 моль залежно від характеру протікаючої хімічної реакції.

Швидкість адсорбції залежить від дифузії речовини до поверхні адсорбенту. Визначають швидкість адсорбції за рівнянням:

$$V_{adc} = k \cdot (X_a - X_t), \quad (7.1)$$

де k – коефіцієнт;

X_a – кількість адсорбованої речовини потрібної для встановлення адсорбційної рівноваги за певних умов;

X_t – кількість адсорбованої речовини за певний проміжок часу τ .

Адсорбційна рівновага встановлюється протягом певного часу, який може змінюватись від кількох секунд при адсорбції газів до кількох годин при адсорбції з розчинів, особливо у випадку пористих адсорбентів.

Адсорбційні сили взаємодії між адсорбентом і адсорбтивом можна поділити на молекулярні та хімічні. Молекулярні (сили Ван-дер-Ваальса – Лондона) мають електричну природу. До них належать індукційні, орієнтаційні і дисперсійні сили притягання між атомами і молекулами. Енергія дисперсійної взаємодії більша від індукційної та орієнтаційної, тому часто енергію міжмолекулярного притягання характеризують енергією дисперсійного притягання.

§ 2. Адсорбція на межі тверде тіло – газ

На адсорбцію на межі тверде тіло – газ впливають такі фактори:

- природа адсорбенту і адсорбтива, тобто процес адсорбції вибірковий;
- величина поверхні (чим більша поверхня адсорбенту, тим краще відбувається адсорбція);
- температура (з підвищенням температури адсорбція зменшується);
- концентрація речовини (із збільшенням концентрації адсорбція спочатку зростає, а потім набуває постійного значення);
- тиск газу (із збільшенням тиску адсорбція зростає, а потім залишається сталою).

Вивчали адсорбцію газів і парів твердими адсорбентами (вугіллям) ще у XVIII ст. італійський вчений Фонтан і шведський вчений Шеєле, а пізніше американський вчений І.Ленгмюр та Г.Фрейндліх.

Залежність адсорбції від концентрації газу при $t = \text{const}$ можна виразити графічно у вигляді ізотерми адсорбції або аналітично за допомогою формули Фрейндліха:

$$\Gamma = k \cdot C^{1/n}, \quad (7.2)$$

де k і $1/n$ – емпіричні константи, які визначають експериментальним шляхом;

C – рівноважна концентрація;

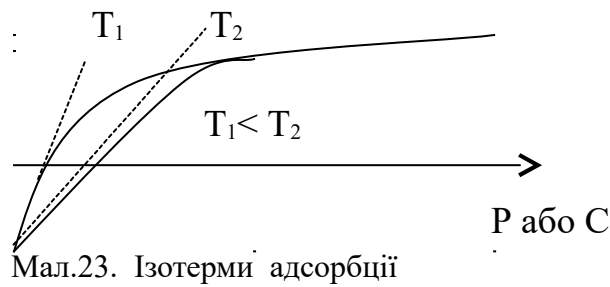
Γ – кількість адсорбованої речовини на 1 г адсорбенту.

Формула (7.2.) виведена дослідним шляхом. Ця формула справедлива тільки для низьких концентрацій, бо із збільшенням концентрації відбувається насичення поверхні і дальша адсорбція йде лише за рахунок обміну адсорбованих молекул на вільні, які знаходяться у зовнішньому середовищі.

Адсорбція газу на твердому адсорбенті відбувається самовільно. Одночасно з адсорбцією проходить процес десорбції і концентрація адсорбованого газу дорівнює концентрації газу в оточуючому середовищі, настає *динамічна рівновага*. Вплинути на цю рівновагу можна зміною температури. Із збільшенням температури посилюється тепловий рух молекул і адсорбція зменшується. А при зниженні температури, навпаки, адсорбція зростає, тому адсорбційну рівновагу завжди розглядають при сталій температурі.

При збільшенні тиску або концентрації адсорбція газів зростає. Графічну залежність величини адсорбції від рівноважного тиску (концентрації) при $t = \text{const}$ називають ізотермою адсорбції Фрейндліха (мал. 23).

Г



З ізотерми видно, що чим більша температура, тим повільніше проходить адсорбція. При малих тисках і концентраціях адсорбція зростає пропорційно з їх зростанням. При достатньо великих значеннях P і C ізотерма набуває вид горизонтальної прямої, а це означає, що з подальшим збільшенням тиску або концентрації адсорбція змінюватись не буде і всі активні центри адсорбенту заповнені молекулами адсорбтива.

Щоб розв'язати рівняння Фрейндліха (7.2), його потрібно прологарифмувати:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = k \cdot p^{\frac{1}{n}}; \quad \Gamma = \frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad (7.3)$$

де x – кількість адсорбованої речовини;

m – маса адсорбенту.

p – рівноважний тиск газу;

c – рівноважна концентрація газу.

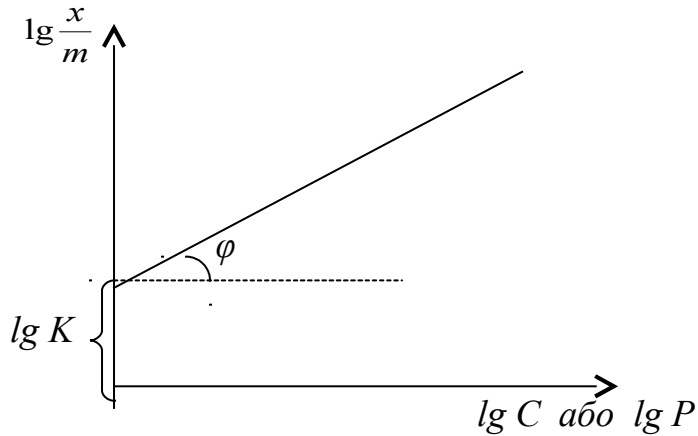
$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg P \quad (7.4)$$

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C \quad (7.5)$$

Потім побудувати графічну залежність $\lg (x/m) = f(\lg P)$, або $\lg x/m = f(\lg C)$ (мал. 3).

За графіком визначаємо сталі K і $1/n$. Для цього по вісі абсцис відкладаємо $\lg C$ або $\lg P$, а по вісі ординат $\lg \frac{x}{m}$. Тоді відрізок, який відтинає пряма на вісі ординат, відповідає $\lg K$, а тангенс кута нахилу (φ) прямої лінії буде дорівнювати сталій $1/n$:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{n} \quad (7.6)$$



Мал. 24. Ізотерма адсорбції в логарифмічних координатах.

Вивчаючи адсорбцію газу на твердому адсорбенті, І.Ленгмюр сформулював положення *молекулярної* адсорбції:

- 1) адсорбція має локалізований характер, тобто молекули адсорбтиву не можуть переміщуватись по поверхні адсорбенту, бо вони зв'язані з молекулами адсорбенту силами взаємодії, близькими до сил хімічних зв'язків;
- 2) адсорбція відбувається не на всій поверхні *адсорбенту*, а тільки на *активних центрах* (на дефектах кристалічної ґратки). Кожен активний центр адсорбує одну молекулу адсорбтиву, тому на поверхні адсорбенту утворюється *мономолекулярний шар*;
- 3) під час адсорбції концентрація адсорбтиву на поверхні збільшується, а за рахунок дифузії починається зворотний процес адсорбція ↔ десорбція. Молекули газу з поверхні адсорбента відриваються і переходять в об'єм газу. Коли швидкість цих двох процесів зрівнюються, наступить *стан динамічної рівноваги*.

Для визначення адсорбції на межі тверде тіло – газ Ленгмюр застосував рівняння:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{kp}{1 + kp} \quad (7.7)$$

де Γ – величина адсорбції в молях на одиницю поверхні адсорбенту, (моль/см²);

Γ_{\max} – максимальне значення адсорбції (гранична адсорбція), ємність моношару, (моль/см²);

p – рівноважний тиск газу;

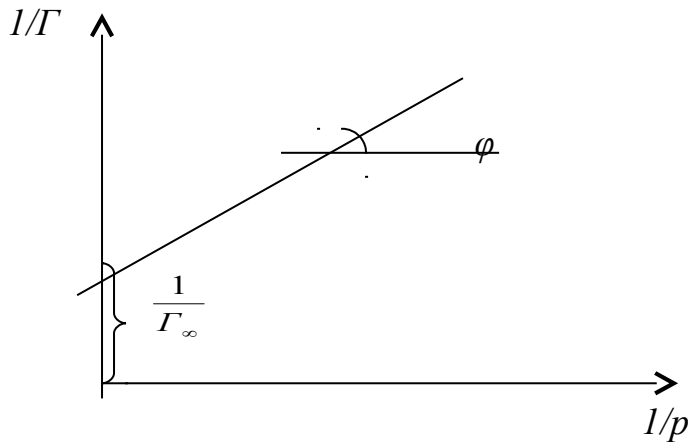
k – стала величина, яка характеризує поверхневу активність адсорбенту.

При великих значеннях p можна, знехтувати значенням K і тоді $\Gamma = \Gamma_{max}$, тобто настає насичення адсорбційного шару і адсорбція вже не залежить від тиску.

Константи Γ_{∞} і k визначають графічним методом. Для цього рівняння (7.7) переводять в лінійну форму:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}kp} \quad (7.8)$$

Будують графічну залежність в координатах $\frac{1}{\Gamma} = f\left(\frac{1}{p}\right)$, мал. 25



Мал.25. Графічна залежність $1/\Gamma = f(1/p)$

Графік виражається прямою, яка не проходить через початок координат і відтинає на вісі ординат відрізок, що дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\infty}}$, а котангенс кута нахилу прямої дорівнює константі K :

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= K \\ (7.9) \end{aligned}$$

За значенням Γ_{∞} можна визначити площу **питомої активної поверхні** S , ($\text{см}^2/\text{г}$), якщо відома площа, яку займає одна молекула газу в насиченому моношарі, S_0 :

$$\begin{aligned} S &= \Gamma_{\infty} \cdot N_a \cdot S_0 \\ (7.10) \end{aligned}$$

де N_a – стала Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$).

Залежно від зовнішніх умов, природи адсорбенту і адсорбтиву адсорбція може протікати з утворенням на поверхні полімолекулярного адсорбційного шару і ізотерма при цьому набуває складнішого характеру.

§ 3. Адсорбція на межі рідина – газ

Адсорбція на межі «рідина – газ» супроводжується зміною поверхневого натягу.

Величина поверхневого натягу чистих рідин при сталій температурі не змінюється. При розчиненні в рідинах інших речовин відбувається зміна їх поверхневого натягу. Речовини, які знижують поверхневий натяг, називаються *поверхнево – активними (ПАР)*. До них належать органічні кислоти та їх солі, спирти, аміни і ін.

Речовини, які не змінюють поверхневий натяг або збільшують його, називається *поверхнево – неактивними* (поверхнево – інактивними) речовинами (*ПіАР*). Такий поділ є умовним, так як одні і ті ж речовини в одних випадках можуть бути поверхнево – активними, а в інших – поверхнево – інактивними.

Явища адсорбції на межі з рідкою фазою описуються теоретичними рівняннями Гіббса і Ленгмюра. Адсорбція на межі розчин – газ визначається *надлишком речовини у поверхневому шарі*, у порівнянні з кількістю речовини у такому ж по товщині шарі об'ємної фази.

Між надлишком речовини у поверхневому шарі Γ і концентрацією її в розчині C існує математична залежність – *рівняння адсорбції Гіббса*:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \quad (7.11)$$

де C – рівноважна концентрація речовини в розчині;

Γ – адсорбція речовини у поверхневому шарі, моль/см²;

R – універсальна газова стала, 8,314·10³кДж/кмоль·К;

$\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)$ – поверхнева активність.

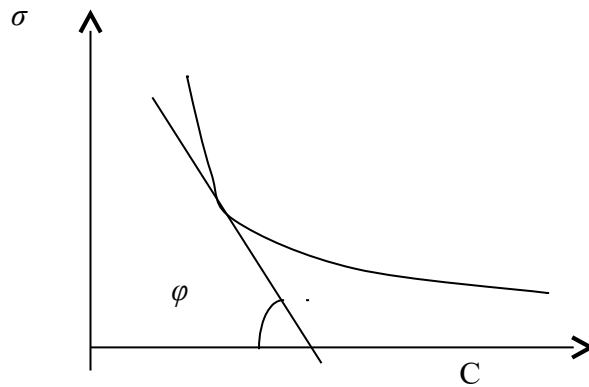
Якщо речовина, яка адсорбується, знижує поверхневий натяг на даній межі поділу фаз, то вона є поверхнево – активна і $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right) > 0$, і $\Gamma > 0$.

Відбувається накопичення адсорбованої речовини на поверхні поділу. Наприклад, на межі поділу вода – повітря (пара) перебувають такі ПАР, як органічні кислоти, спирти, нітро – і сульфопохідні амінів, білки, мила і миючі речовини.

Якщо речовина при введенні її в розчин підвищує поверхневий натяг даної поверхні поділу фаз, вона є поверхнево – неактивна і $\Gamma < 0$. На межі поділу вода – повітря (пара) або вода – масло поверхнево – неактивними речовинами будуть мінеральні солі, кислоти, основи.

Щоб розв'язати рівняння Гіббса, потрібно визначити поверхневу активність $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)$. Для цього визначають поверхневий натяг серії розчинів відомої концентрації, будують ізотерму поверхневого натягу в координатах $\sigma = f(c)$ і

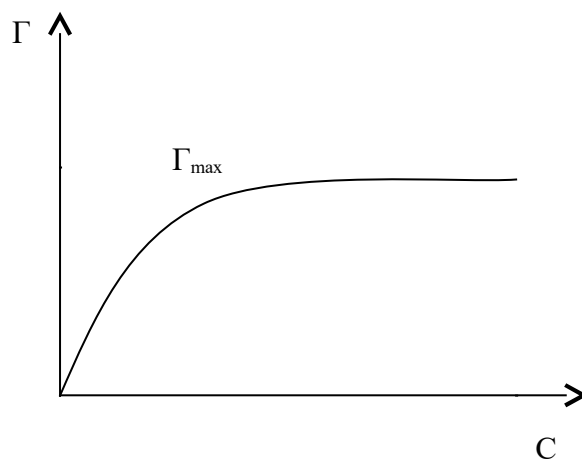
за нею визначають поверхневу активність для кожного з розчинів, як $\operatorname{tg} \varphi$ – тангенс кута нахилу дотичної до кривої у певній точці, мал.26.



Мал. 26. Ізотерма поверхневого натягу.

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{d\sigma}{dc} \quad (7.12)$$

Підставляючи значення $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)$ у формулу Гіббса (7.11), визначають Γ_i і будують ізотерму адсорбції, мал.27.



Мал. 27. Ізотерма адсорбції

Із збільшенням концентрації адсорбтиву питома адсорбція зростає до деякого максимального значення, а поверхневий натяг знижується.

§ 4. Поверхнево – активні речовини (ПАР)

ПАР – це речовини, які знижують поверхневий натяг розчинника, зменшують поверхневу енергію розчинника, нагромаджуються в поверхневому шарі адсорбенту, мають низьку розчинність (чим менша розчинність речовини, тим більша адсорбція і тим більша поверхнева

активність), міняють природу поверхні адсорбенту з полярної на неполярну і навпаки.

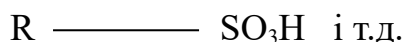
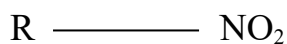
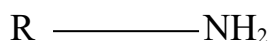
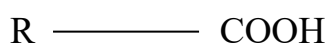
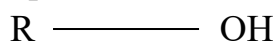
Дифільна будова молекул ПАР.

Молекули ПАР складаються з двох різних за властивостями частин:

- 1) вуглеводневого неполярного радикала R (позначають рискою), який не змочується водою і називається *гідрофобним хвостом*;
- 2) полярної функціональної групи або груп (позначають кружечком), які змочуються водою або іншими розчинами і називаються *гідрофільною головкою*.

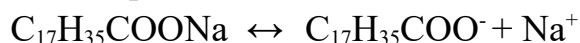
Наприклад: —○

Неполярний радикал — полярна функціональна група



ПАР поділяють на чотири групи: *аніонні, катіонні, амфолітні і неіоногенні*.

Аніонні ПАР – це ті, які в розчині дисоціюють на катіон металу і великий поверхнево – активний аніон. До них належать мила:



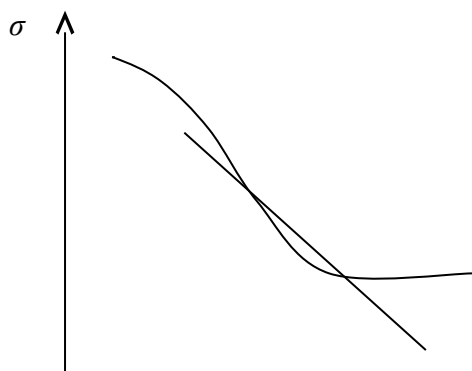
Катіонні ПАР дисоціюють у воді з утворенням поверхнево – активного катіону.

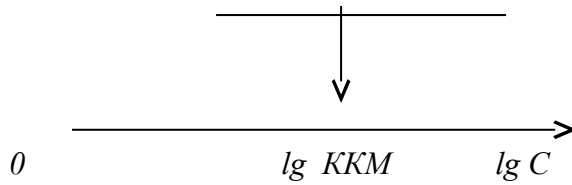
Амфолітні ПАР мають дві функціональні групи – кислотного і основного характеру. В залежності від рН середовища амфолітні ПАР дисоціюють з утворенням поверхнево –активного катіону або аніону.

Неіоногенні ПАР не дисоціюють на йони.

Фізико – хімічні властивості ПАР з довгими вуглеводневими ланцюгами (від 10 до 20 атомів Карбону) залежать від концентрації їх розчинів. Із збільшенням концентрації поверхневий натяг (σ) в таких розчинах різко знижується, а при високих значеннях концентрацій – залишається незмінним.

Для низькомолекулярних ПАР σ зменшується плавно із збільшенням концентрації розчину. (мал. 28)



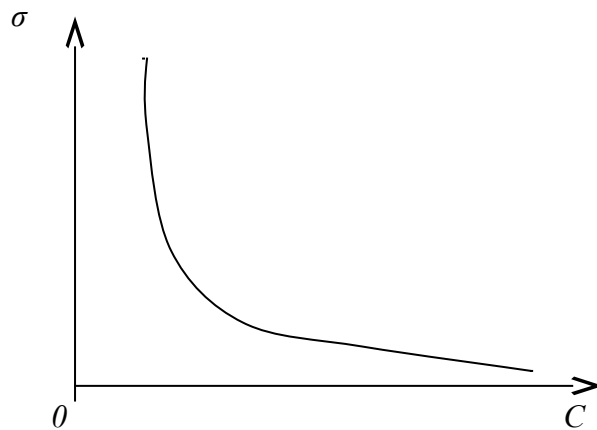


Мал. 28. Залежність зміни σ від концентрації розчинів ПАР з великими вуглеводневими радикалами.

В розведених розчинах молекули колоїдних поверхнево – активних речовин вільно переміщуються відносно одна одної незалежно від розмірів їх вуглеводневого радикалу.

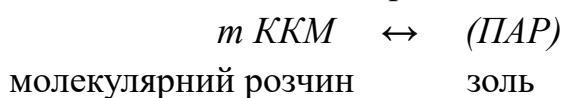
В розчинах ПАР з великою молекулярною масою при досягненні певної концентрації, характерної для даної речовини, настає об'єднання десятків і сотень молекул ПАР в агрегати, які називають *міцелами*. Концентрацію, при якій утворюються міцели, називають *критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ)*. Процес міцелоутворення в колоїдних розчинах ПАР оборотний.

При дальшому збільшенні концентрації розчину ПАР кількість міцел в ньому зростає, але концентрація молекул ПАР залишається незмінною і рівною ККМ. Тому поверхневий натяг розчинів ПАР при концентраціях більших за ККМ залишається незмінним і при цьому істинний розчин переходить в колоїдний (мал. 29).



Мал. 29. Залежність зміни σ від концентрації розчинів для низькомолекулярних ПАР

Між кількістю утворених міцел в розчині і молекулами ПАР встановлюється динамічна рівновага:



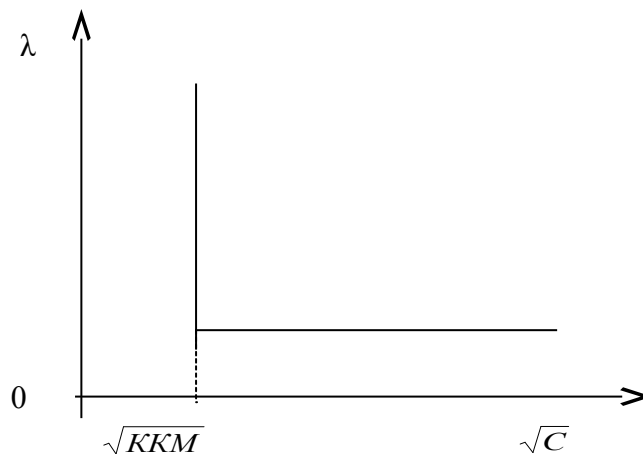
При збільшенні концентрації і зниженні температури рівновага зміщується в сторону утворення міцел. Поверхнево – активні речовини, які

при певному значенні концентрації розчину можуть утворювати міцели, називаються **колоїдними ПАР**.

При розведенні таких розчинів їх міцели розпадаються на молекули або йони. Змінюючи температуру або концентрацію колоїдних ПАР, можна одержати істинний (гомогенний) розчин, або колоїдний (гетерогенний) розчин.

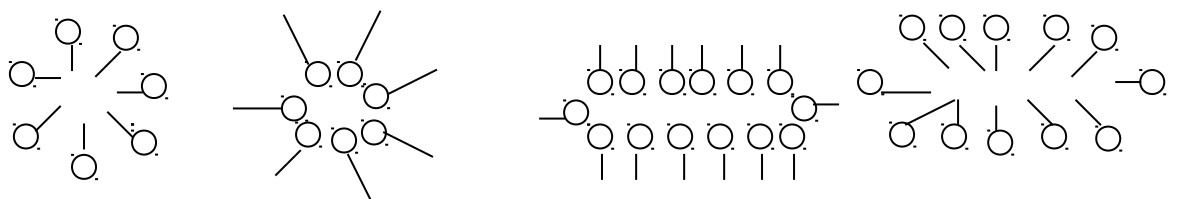
В істинному розчині молекули ПАР дисоціюють на йони і тому у них висока електропровідність. В колоїдному розчині молекули об'єднанні в міцели, кожна з яких містить сотні йонів, і тому заряджених частинок в розчині залишається дуже мало, що й приводить до різкого зниження електропровідності в таких розчинах аж до мінімального значення, (мал. 30).

Колоїдні розчини ПАР є термодинамічно системами і вони мають велику міжфазну поверхню. Якщо дисперсійне середовище вода (полярна речовина), то молекули ПАР в міцелах своїми полярними групами будуть орієнтуватись до води і міжфазний поверхневий натяг матиме мале значення, а відповідно і поверхнева енергія таких дисперсних систем буде дуже малою. Для стійкості таких систем є достатнім утворення сольватних оболонок в результаті взаємодії полярних груп молекул ПАР з полярними молекулами дисперсійного середовища. Отже, колоїдні розчини ПАР стабілізувати не потрібно, бо сама колоїдна ПАР є стабілізатором.



Мал. 30. Залежність зміни електропровідності (λ) від концентрації колоїдних розчинів ПАР

Міцели колоїдних розчинів ПАР можуть мати сферичну форму (мал. 31 а, б) **міцели Гартлі**, або пластинчасту (мал. 31 с, д) **міцели Макбена**.



*a**б**с**д*

Мал. 31. Будова міцел колоїдних розчинів ПАР

Міцелоутворення відбувається самодовільно із зменшенням вільної енергії системи. ПАР здатні до міцелоутворення лише при певному співвідношенні гідрофільних і гідрофобних властивостей молекул. Гідрофільні властивості залежать від природи та кількості полярних груп, а гідрофобні від розмірів вуглеводневого радикалу. Оптимальний баланс цих властивостей *гідрофільно – гіпофільний баланс (ГЛБ)* спостерігається в молекул ПАР, полярні групи в яких зв'язані з розгалуженим вуглеводневим радикалом. Порухення цього балансу робить міцелоутворення неможливим.

На міцелоутворення впливає:

- а) концентрація ПАР в розчині;
 - б) температура;
 - в) природа дисперсійного середовища.
- Концентрація ПАР має бути достатньо високою і відповідати ККМ.
 - Температура має бути невисокою, бо інакше міцели розпадуться.
 - Якщо дисперсійне середовище полярне, то ядро міцели буде гідрофобним (внаслідок об'єднання молекул ПАР гідрофобними хвостами), а зовнішня оболонка – гідрофільною.
 - Якщо дисперсійне середовище неполярне, то ядро міцели буде гідрофільним, а зовнішня оболонка – гідрофобною.

Водні розчини колоїдних ПАР здатні розчиняти в собі органічні неполярні речовини, які не розчиняються у воді. При цьому неполярні молекули речовин проникають у неполярне ядро міцели, а гідрофобні хвости розсуваються і міцела збільшується в об'ємі. Цей процес називають ***солюбілізацією***. Речовина, яка розчиняється в розчинах ПАР, називається ***солюбілізатором***.

Солюбілізуюча здатність різних ПАР дуже різна: кількість колоїдно розчиненої органічної речовини в гомологічних рядах ПАР зростає із збільшенням довжини вуглеводневого радикалу.

Кількість солюбілізованої речовини збільшується пропорційно концентрації розчину ПАР в області існування сферичних міцел і різко зростає при утворенні пластинчастих міцел. Чим менша молекулярна маса солюбілізата і чим більша в ньому кількість полярних груп, тим його краща розчинність і більша солюбілізація.

Широко застосовується процес, ***обернений солюбілізації*** – колоїдне розчинення води в маслах у присутності колоїдних ПАР.

Миюча дія ПАР пов'язана з такими ефектами:

- 1) В присутності у воді ПАР знижується поверхневий натяг розчину і тому покращується змочування тканини.
- 2) Молекули мила адсорбуються на частинках бруду, створюють добре гідратований адсорбційний шар, що сприяє виникненню розклинюючого тиску і відриву частинок бруду від поверхні тканини.
- 3) Адсорбційні плівки на поверхні частинок бруду надають їм високої агрегативної стійкості і попереджають їх злипання.
- 4) В присутності ПАР в миючій рідині утворюється піна, що сприяє механічному перенесенню частинок бруду від поверхні тканини в розчин.
- 5) Якщо частинки бруду мають маслянистий характер, то ПАР надають їм здатність солюбілізуватись у їх розчинах. Миюча дія ПАР спостерігається лише при концентраціях, більших за ККМ.

Практичне застосування ПАР пов'язане з їх поверхневою активністю, покращувати змочуваність різних матеріалів, емульгуючою дією, солюбілізацією, здатністю утворювати міцні поверхневі плівки та гелі.

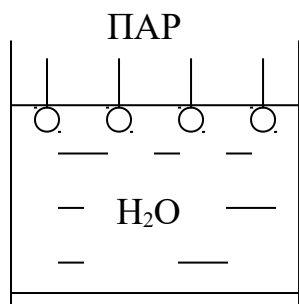
До ПАР відносять мило, високомолекулярні спирти, карбонові кислоти; до харчових ПАР – білки, вуглеводи, фосфатиди.

ПАР застосовують для: стабілізації суспензій, емульсій, пін, в тому числі і харчових (крем, хліб, морозиво); як синтетичні миючі засоби; при обробці і різанні металів; в гірничорудній промисловості. Навіть невеликі домішки ПАР дозволяють різко змінити умови взаємодії тіл, що стикаються і природу їх поверхні.

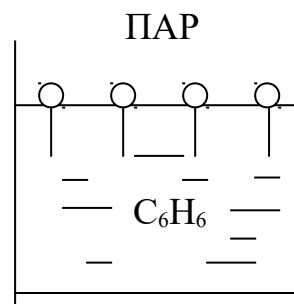
§ 5. Адсорбція на межі двох незмінних рідин

Дифільні молекули ПАР здатні одночасно до взаємодії з полярними і неполярними середовищами. Потрапляючи на поверхню поділу фаз, молекули ПАР орієнтуються таким чином, що полярна гідрофільна частина буде направлена до полярного середовища, а неполярна гідрофобна група – до неполярного. Наприклад, якщо адсорбцію ведуть з водних розчинів, то гідрофільні головки будуть занурені у воду (мал. 32а), а гідрофобні хвости лежатимуть на поверхні. Чим більша концентрація ПАР, тим кількість гідрофобних хвостів у поверхневому шарі буде більша і вони утворюють так званий “Паркан Ленгмюра”. При високих концентраціях ПАР гідрофобні хвости займають вертикальне положення.

Якщо адсорбцію ведуть з неполярних середовищ, наприклад (C_6H_6), то полярні гідрофільні головки молекул ПАР будуть знаходитись на поверхні, а гідрофобні хвости зануряться у розчин бензену, (мал. 32б).



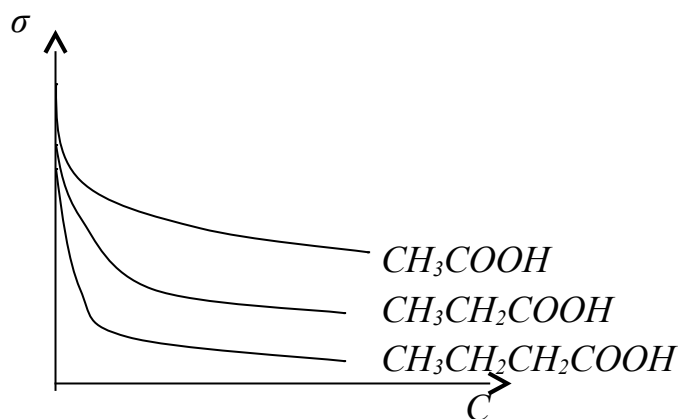
Мал. 32(а)



Мал. 32(б)

Розміщення молекул ПАР на межі з полярними (32а) і неполярними (32б) речовинами.

Поверхнева активність молекул ПАР залежить від розмірів їх молекул і чим більші розміри молекул ПАР, тим більша у них поверхнева активність, (мал. 33).



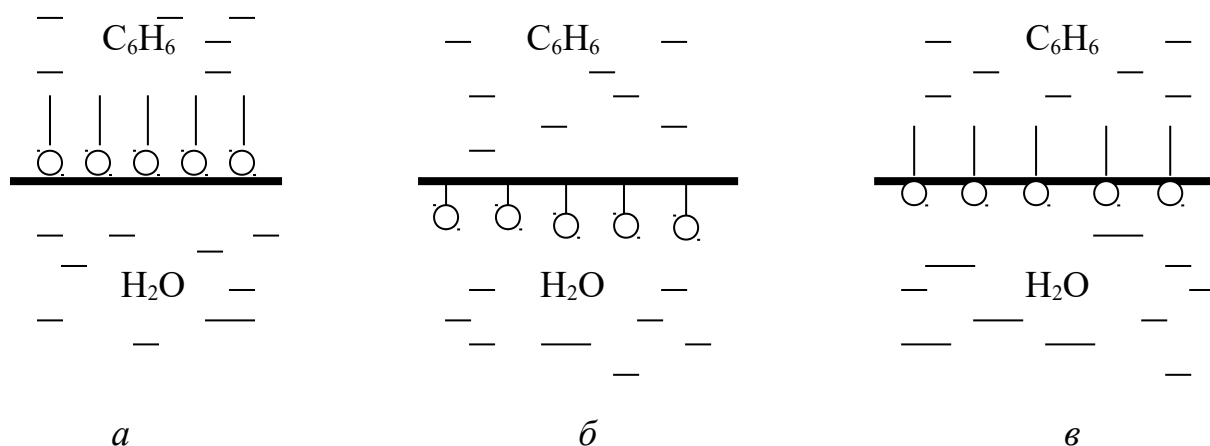
Мал. 33. Залежність поверхневої активності ПАР від розмірів вуглеводневого радикалу

Правило Дюкло – Траубе: в гомологічному ряді жирних кислот або спиртів поверхнева активність речовин зростає у 3 – 3,2 рази при збільшенні вуглеводневого радикалу на кожну – CH_2 групу.

Це правило виконується тільки для водних розчинів ПАР.

Розглянемо як буде відбуватись адсорбція молекул ПАР на межі двох незмішуваних рідин (води і бензену). Полярні гідрофільні головки молекул ПАР повернуться до полярної рідини (води), а гідрофобні хвости – до неполярної рідини (C_6H_6).

Якщо довжина вуглеводневого радикалу невелика, то молекули ПАР втягуються в полярне середовище (воду), (мал. 34б). Із збільшенням довжини радикалу посилюється вплив неполярної групи і ПАР буде розміщуватись в неполярній рідині (C_6H_6), (мал. 34а). Якщо молекули ПАР мають однакову спорідненість як з полярним так і з неполярним середовищем, то вони будуть розміщуватись на межі поділу цих середовищ, (мал. 34в).



Мал. 34. Орієнтація і розміщення дифільних молекул ПАР на межі двох незмішувючих рідин

§ 6. Адсорбція на межі тверде тіло – розчин

Так як розчин складається, щонайменше з двох компонентів – розчинника і розчиненої речовини, то адсорбція з розчину має змішаний характер і ускладнюється тим, що і розчинена речовина і розчинник можуть адсорбуватися на твердому тілі.

Адсорбція на межі тверде тіло – розчин складніша ще й тим, що поверхні твердих тіл фізично неоднорідні. Крім того, значна кількість твердих адсорбентів – порошки, сухі гелі (ферогелі, силікагель) є пористі тіла, пронизані сіткою тонких капілярів. У процесі адсорбції в цьому випадку бере участь не тільки зовнішня, але й внутрішня поверхня адсорбенту.

Коли молекули розчиненої речовини адсорбуються краще від молекул розчинника, то така адсорбція називається **додатньою**, а якщо молекули розчинника адсорбуються краще від молекул розчиненої речовини, то така адсорбція називається **від'ємною**.

Великий вплив на адсорбцію має **природа адсорбенту**. Всі поверхні твердих адсорбентів поділяють на дві групи:

- **гідрофільні** (полярні), які добре змочуються водою (наприклад, силікагель, алюмогель, цеоліти, кварц, глина);
- **гідрофобні** (неполярні), які не змочуються водою, але добре змочуються неполярними рідинами (бенzenом). Наприклад, активоване вугілля, графіт, тальк.

На гідрофільних (полярних) поверхнях краще адсорбуються полярні молекули, а на гідрофобних (неполярних) – неполярні молекули.

На адсорбцію на межі “тверде тіло - розчин” впливає: температура, концентрація розчину, природа адсорбенту, природа розчинника, природа адсорбтива.

Даний вид адсорбції добре підчиняється емпіричному рівнянню Фрейндліха:

$$\frac{x}{m} = K \cdot C_p^{\frac{1}{n}} \quad (7.13)$$

де x – кількість адсорбованої речовини, моль;

m – маса адсорбенту, г;

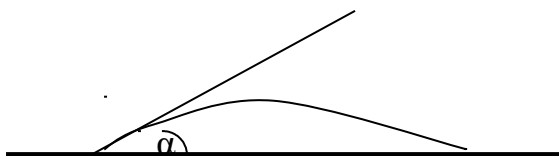
C_p – концентрація речовини в розчині після встановлення адсорбційної рівноваги, кмоль/м³;

K і $1/n$ – емпіричні константи.

Константа “ K ” відповідає кількості адсорбованої речовини при рівноважній концентрації рівній одиниці. Показник степеня концентрації для багатьох випадків рівний наближено 0,3 – 0,4.

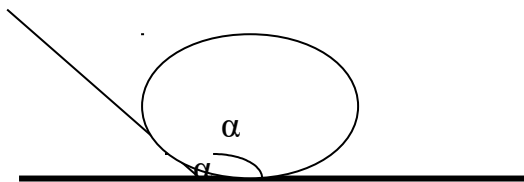
Рівняння Фрейндліха застосовують до випадку адсорбції недисоційованих або слабодисоційованих речовин, коли речовина адсорбується у вигляді молекул (*молекулярна адсорбція*).

Якщо сили зчеплення між молекулами рідин і поверхнею адсорбенту більші від сил зчеплення між молекулами самої рідини, то така рідина розтікається по поверхні адсорбенту, краєвий кут змочування (α) буде гострий і адсорбент буде змочуватися рідиною, (мал. 35).



Мал. 35. Змочування поверхні адсорбента водою.

А якщо сили зчеплення між молекулами рідин більші, ніж сили зчеплення між рідиною і адсорбентом, то рідина на поверхні адсорбенту збирається в краплю, краєвий кут змочування (α) буде тупий і адсорбент рідиною змочуватись не буде, (мал. 36).



Мал. 36. Поверхня адсорбенту рідиною не змочується

Чим більша площа поверхні адсорбенту тим більша адсорбція, тому твердий адсорбент подрібнюють, не руйнуючи пори.

Щоб покращити процес розтирання твердої речовини, до неї додають поверхнево – активної речовини, молекули якої проникають в мікротріщини

твердого тіла і не дають їм закриватись. Це явище називають **адсорбційним зниженням твердості** або **ефектом Ребіндера**.

Чим краще розчинник змочує поверхню адсорбента, тим менша адсорбція молекул розчиненої речовини з даного розчинника на даному адсорбенті і, навпаки, чим гірше розчинник змочує поверхню адсорбента, тим краще відбувається **адсорбція молекул розчиненої речовини** з даного розчину на даному адсорбенті. Тому неполярні адсорбенти – сажа, вугілля і т.д. – добре адсорбують розчинні речовини з водних розчинів, а полярні – каолін, Al_2O_3 і т.д. – краще адсорбують молекули розчиненої речовини з органічних (неполярних) розчинників.

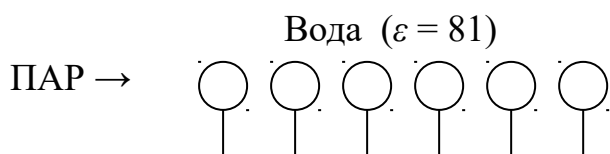
Молекулярна адсорбція обернена і завжди знижується з підвищенням температури, але не так сильно, як адсорбція газів.

При адсорбції ПАР з полярних рідин застосовують гідрофобні адсорбенти (наприклад, вугілля). При цьому гідрофобні хвости молекул ПАР будуть направлені до адсорбента, а гідрофільні головки – до рідини. Поверхня адсорбента зміниться з гідрофобної на гідрофільну (**гідрофілізація поверхні**), тобто, з неполярної на полярну. Надалі такі адсорбенти будуть змочуватись полярною рідиною, наприклад водою.

Якщо адсорбцію ПАР ведуть з неполярної рідини (бензен, масло), то застосовують гідрофільні адсорбенти. При цьому гідрофільні головки молекул ПАР будуть направлені до поверхні адсорбенту, а гідрофобні хвости – до рідини. Поверхня адсорбенту буде змінюватись з полярної на неполярну або з гідрофільної на гідрофобну (**гідрофобізація поверхні**) і надалі поверхня адсорбенту буде змочуватись неполярною рідиною.

Мірою полярності рідини є діелектрична проникність ϵ . На межі поділу твердого тіла, наприклад вугілля (у якого $\epsilon = 1$) з полярною рідиною – водою ($\epsilon = 81$), адсорбційний шар розчиненої ПАР (оцтова кислота ($\epsilon = 6$), анілін ($\epsilon = 7$), чи бутиловий спирт ($\epsilon = 18$)), буде адсорбуватись полярною гідрофільною поверхнею у бік рідини (мал. 37). Неполярний адсорбент вкривається полярною частиною адсорбційного шару і відбувається зміна полярностей фаз: з **неполярно – полярної** на **полярно – полярну**.

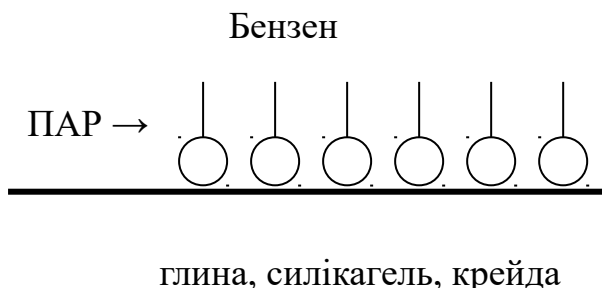
Якщо проводити адсорбцію на межі полярного твердого тіла (силікагель, глина – гідрофільні поверхні) з розчином ПАР у неполярній рідині (бензені), то межа поділу з **полярно – неполярної** заміниться на межу поділу **неполярно – неполярну**, (мал. 38).



$$\varepsilon \approx 6, 7, 18$$

вугілля

Мал.37. Орієнтація молекул ПАР на межі поділу неполярного адсорбента і полярної рідини.



Мал.38. Орієнтація молекул ПАР на межі поділу полярного адсорбента і неполярної рідини.

Отже, за допомогою ПАР можна регулювати орієнтацію адсорбційного шару і змінювати властивості поверхні поділу фаз.

Чим довший неполярний вуглеводневий радикал в молекулі ПАР, тим більша її поверхнева активність, і тим краще дана поверхнева активна речовина адсорбується на поверхні гідрофобного адсорбента.

Якщо розглядати адсорбцію ПАР на гідрофільних адсорбентах з неполярних розчинів, то підвищення розчинності ПАР в цих розчинниках із збільшенням довжини вуглеводневого радикалу, а відповідно і молекулярної маси ПАР дає результати, обернені правилу Дюкло – Траубе, а саме: **збільшення вуглеводневого радикалу на одну ($-\text{CH}_2$) групу призводить до зменшення адсорбції ПАР.**

Таким чином, полярні адсорбтиви краще адсорбуються на полярних адсорбентах з неполярних розчинників, а неполярні адсорбтиви краще адсорбуються на неполярних адсорбентах з полярних розчинників. Чим краще ПАР розчиняється у розчиннику, тим гірше вона адсорбується.

На практиці у якості гідрофобного адсорбенту часто застосовують вугілля при очищенні розчинів спиртів від сивушних масел, при знебарвленні цукрових сиропів в цукровій промисловості. А в якості гідрофільних адсорбентів при рафінуванні жирів використовують глину, кізельгур.

§ 7. Адсорбція електролітів

Адсорбція електролітів проходить вибірково, тобто адсорбуватись з розчину можуть або катіони, або аніони.

Так як електроліти у водних розчинах знаходяться у вигляді йонів, то даний вид адсорбції називається **йонною адсорбцією**.

Йонна адсорбція залежить від таких факторів:

- природи катіона та аніона;
- валентності йону;
- радіуса йону;
- здатності йону до гідратації;
- природи адсорбента.

Чим більший заряд йону, тим він краще адсорбується. З йонів з однаковими зарядами краще адсорбуються ті, у яких більший радіус. У йонів з більшим радіусом менший ступінь гідратації, менша гідратна оболонка і тому вони легше адсорбуються.

Йони адсорбуються на гідрофільних (полярних) адсорбентах, побудованих з йонів полярних молекул, і майже не адсорбуються на гідрофобних (неполярних) адсорбентах.

Адсорбція йонів відбувається за двома основними механізмами:

- 1) **вибіркова** адсорбція йонів на кристалах;
- 2) **еквівалентна** або **йонобмінна** адсорбція.

Вибіркова адсорбція визначається вибірковістю катіону або аніону. Американський вчений К.Фаянс та німецький вчений Ф.Панет сформулювали **правила вибіркової адсорбції**.

Перше правило: кристалічну гратку адсорбента добудовують ті йони, що входять до її складу і утворюють з йонами цієї гратки важкорозчинні сполуки.

Друге правило: на твердій поверхні адсорбента адсорбуються тільки ті йони, знак заряду яких протилежний знаку заряду поверхні адсорбента.

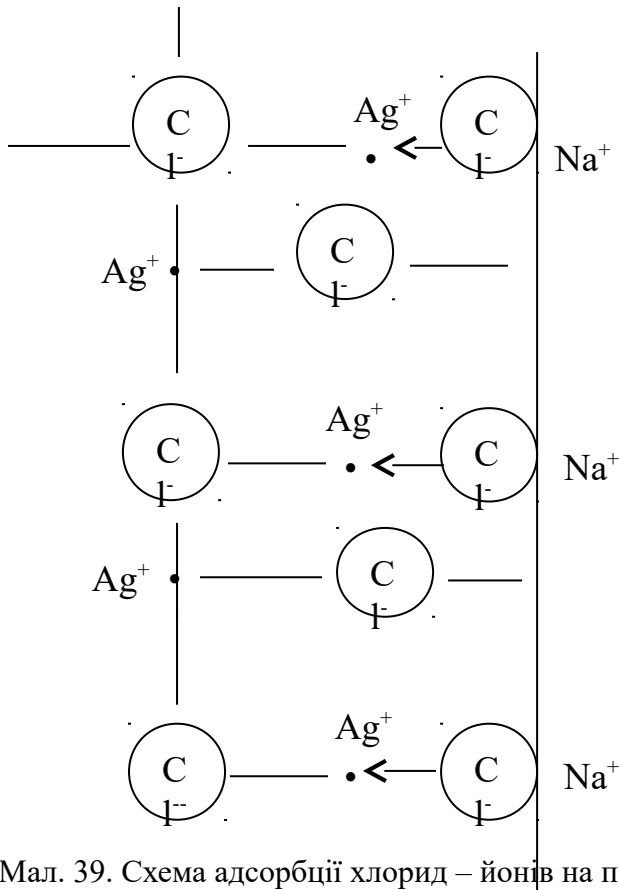
Щоб відбувалась вибіркова адсорбція потрібно, щоб адсорбент мав певну кристалічну гратку, а розчин повинен мати надлишок саме тих йонів, з яких складається кристалічна гратка адсорбента. Йони, які адсорбуються на поверхні і заряджають її, повинні мати заряд, протилежний знаку заряду поверхні адсорбента. Їх називають **потенціалвизначаючими йонами (ПВІ)**. В розчині залишаються йони протилежного знаку і їх називають **протийонами (ПІ)**.

При вибірковій адсорбції порушується нейтральність середовища.

Розглянемо на прикладі, як відбувається адсорбція йонів на поверхні кристалів. В розчин NaCl вносять кристал AgCl , на якому в певному рядку розміщені йони Ag^+ і Cl^- . У розчині знаходяться йони Na^+ і Cl^- . Йони Cl^- , які можуть утворювати з йонами Ag^+ кристалу малодисоційовану сполуку AgCl , будуть адсорбуватись з розчину на поверхню кристала, утворюючи на

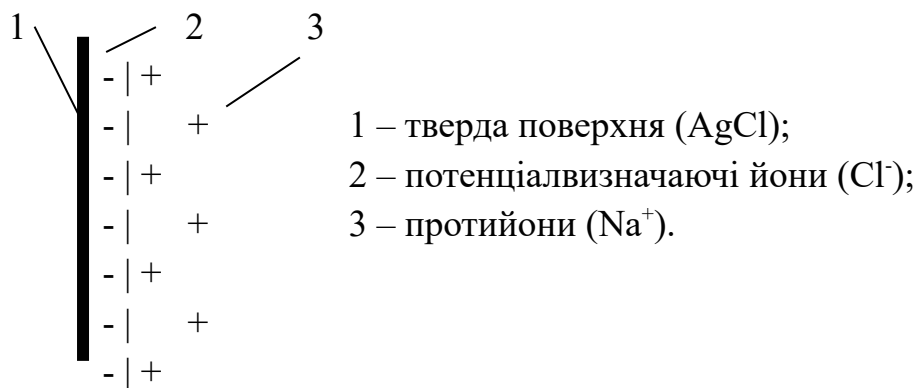
ньому надлишок негативних зарядів. А йони Na^+ , які не утворюють з йонами Ag^+ малорозчинної сполуки, адсорбуватись на поверхні кристала не будуть, а лише за рахунок електростатичних сил притягання розмістяться поблизу негативно зарядженої поверхні, (мал. 39).

Адсорбовані йони Cl^- та йони Na^+ , які знаходяться в рідкій фазі, утворюють так званий **подвійний електричний шар (ПЕШ)**. Йони Cl^- є потенціалвизначаючими, а йони Na^+ – протийонами. На межі тверде тіло – розчин виникає різниця потенціалів.



Мал. 39. Схема адсорбції хлорид – йонів на поверхні кристалу AgCl .

Йони (Cl^-), які добувають кристалічну ґратку AgCl і входять до її складу, утворюють внутрішню частину ПЕШ, а йони (Na^+), що розташовані біля твердої поверхні AgCl (в розчині), утворюють зовнішню частину ПЕШ, (мал. 40).



- 1 – тверда поверхня (AgCl);
- 2 – потенціалвизначаючі йони (Cl^-);
- 3 – протийони (Na^+).

- | +

Мал. 40. Будова ПЕШ.

Йонообмінна адсорбція.

Вперше була виявлена при вивченні ґрунтів Гедройцем в 1933 р.

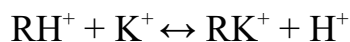
Відомо, що в основі дії добрив на ґрунт лежить обмін катіонів. При обробці ґрунту розчином солі амонію йони NH_4^+ поглинаються, а з ґрунту витісняється еквівалентна кількість йонів Ca^{2+} .

Йонний обмін має зворотний характер і відбувається в еквівалентній кількості, оскільки поглинання йону з розчину супроводжується виходом у розчин другого йону в еквівалентній кількості. Участь в йонному обміні беруть катіони. Було досліджено, що ґрунти, які здатні до йонного обміну, більш родючі і на протязі тривалого часу зберігають мінеральні добрива.

Адсорбенти на яких відбуваються процеси еквівалентного обміну йонів, називають *іонітами* або іонообмінниками. Іоніти поділяють на *природні* і *синтетичні*. До природних іонітів належить ґрунт. А до синтетичних – іонообмінні смоли, які є двох типів: *кислотного і основного характеру*.

а) Якщо до складу іоніту входять групи – SO_3H , - COOH , - PO_3H_2 і т.п., які при дисоціації відщеплюють йон H^+ , і обмінюють його на катіон металу з розчину, то вони називаються *катіонітами в H^+ - формі* і належать до іонітів кислотного характеру. б) Якщо до складу іоніту входять активні групи - $\overset{\cdot}{\text{N}}\text{H}_3\text{OH}$, $= \overset{\cdot}{\text{N}}\text{H}_2\text{OH}$, $\equiv \overset{\cdot}{\text{N}}\text{OH}$ і т.п., які відщеплюють йони гідроксиду (OH^-) і обмінюють їх на кислотні залишки, то їх називають *аніонітами в OH^- - формі* і відносять до іонітів основного характеру.

При йонному обміні велике значення має рН середовища. Так як обмінна адсорбція є зворотним процесом, то до нього можна застосувати закон діючих мас:



де R – аніон;

K^+ - катіон;

H^+ - йон гідрогену.

$$K = \frac{[\text{H}^+]_p [\text{K}^+]_{\text{адс.}}}{[\text{K}^+]_p [\text{H}^+]_{\text{адс.}}} \quad (7.14)$$

Іоніти характеризуються величиною *обмінної ємкості*, яка виражається в мг-екв. обмінюючого йону у розрахунку на 1 г сухого іоніту.

Йонообмінна адсорбція широко використовується для демінералізації води (у виробництві спиртних напоїв, фруктових вод), у процесах пом'якшення води, для очистки цукрових сиропів, плодово – ягідних соків

(виділення з них деяких кислот), спирту (від сивушних масел), для освітлення вина (адсорбують з нього катіони важких металів, що викликають його потемніння), при очищенні стічних вод від йонів важких металів, які дуже шкідливі для живих організмів навколишнього середовища і т. п.

Йонний обмін застосовують при виробництві іонітного молока для дитячого харчування (з коров'ячого молока забирають частину катіонів Ca^{2+} , які не засвоюються дитячим організмом і обмінюють їх на катіони K^+ і Na^+), а також іоніти можна використовувати для виділення з молока радіоактивних речовин.

Йонна адсорбція широко застосовується в сільському господарстві при вивченні властивостей ґрунтів, в медицині – для встановлення рН шлункового соку, лікуванні серцево – судинних захворювань, виводу отруйних речовин і важких металів з організму, а також в біології.

§ 8. Хроматографічний аналіз

Хроматографія – це фізико – хімічний метод аналізу, в основі якого є розділення речовин за допомогою сорбційних процесів при напрямленому русі однієї з фаз.

Хроматографічний аналіз (хроматографія) за механізмом процесу поділяється на такі види: адсорбційна, роздільна, екстракційна, йонообмінна, гельпроникна, осадова і інші.

Хроматографічний аналіз застосовується для розділення і аналізу багатокомпонентних систем. Вперше цей метод застосував в 1903 р. М.С.Цветов для розділення на окремі компоненти рослинного пігменту хлорофілу. Для цього він застосував скляну колонку заповнену адсорбентом Al_2O_3 , крізь яку пропустив розчин хлорофілу. Вчений помітив, що окремі компоненти цієї речовини адсорбуються на різних рівнях по висоті колонки. У верхній частині відкладається компонент, в якого найбільша адсорбційна здатність. Інші зони відповідають компонентам з меншими адсорбційними властивостями. Так як окремі компоненти хлорофілу забарвлені, то ці зони легко розрізнити. Такий забарвлений стовпчик адсорбенту М.С.Цветов назвав хроматограмою. Даний аналіз застосовують для розділення складних органічних і неорганічних речовин, для виділення катіонів, білків, гормонів, амінокислот, антибіотиків та інших природних сполук.

Типи розв'язування задач

Задача 1. Визначити сумарну площу частинок, якщо при подрібненні одного грама сульфуру одержуються частинки: а) клубнічної форми з

довжиною ребра 10^{-5} см; б) частинки круглої форми діаметром $2 \cdot 10^{-6}$ см. Густина сульфуру – $2,07$ г/см³.

Розв'язок:

1. Використовуємо формулу:

$$S_{\text{сум}} = S_{\text{пит}} \cdot V, \quad (1)$$

де $S_{\text{сум}}$ – сумарна площа дисперсної фази;

$S_{\text{пит}}$ – питома поверхня дисперсної фази;

V – об'єм речовини, з якої одержують дисперсну фазу.

Для частинок кубічної форми:

$$S_{\text{пит}} = \frac{6}{l}, \quad (2)$$

де l – висота ребра куба.

Для частинок сферичної форми:

$$S_{\text{пит}} = \frac{3}{r}, \quad (3)$$

де r – радіус кульки.

Об'єм речовини обчислюємо за формулою:

$$\rho = \frac{m}{V}; \quad V = \frac{m}{\rho}, \quad (4)$$

Далі підставляємо дані у формулу (1):

а) для частинок кубічної форми:

$$S_{\text{сум}} = \frac{6 \cdot m}{l \cdot \rho} = \frac{6 \cdot 1}{10^{-5} \cdot 2,07} = 2,9 \cdot 10^5 \text{ см}^2 = 29 \text{ м}^2,$$

б) для частинок сферичної форми:

$$S_{\text{сум}} = S_{\text{пит}} \cdot V, \quad (5)$$

Отже,

$$S_{\text{пит}} = \frac{3 \cdot m}{r \cdot \rho} = \frac{3 \cdot 1}{10^{-6} \cdot 2,07} = 1,45 \cdot 10^5 \text{ см}^2 = 145 \text{ м}^2$$

Задача 2. Визначити поверхневий натяг (кмоль/м²) при 10°C для розчину, що містить 50 мг/дм³ пеларгованої кислоти $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$. Поверхневий натяг розчину $57 \cdot 10^{-3}$ н/м, поверхневий натяг води при 10°C рівний $74,22 \cdot 10^{-3}$ н/м.

Розв'язок:

Робоча формула – рівняння Гіббса:

$$\Gamma = - \frac{d\delta}{dc} \cdot \frac{C}{RT}, \quad (6)$$

де Γ – поверхневий натяг;

$\frac{d\delta}{dc}$ – поверхнева активність;

R – універсальна стала;

T – абсолютна температура;

C – концентрація кислоти в розчині.

Визначаємо концентрацію в кмоль/м³.

$$M_{\text{к-ти}} = 158 \text{ кг/кмоль.}$$

В 1 л міститься 0,05 г кислоти. В 1 м³ цього розчину буде 0,05 кг кислоти, тобто $C = \frac{0,05}{158} \text{ кмоль/м}^3$. $c_1 = 0$.

$$\Gamma = -\frac{0,05}{158 \cdot 8,313 \cdot 10^3 \cdot 283} \left(\frac{57 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{0,05/158} \right),$$

$$\Gamma = -\frac{(-17,22) \cdot 10^{-3}}{8,313 \cdot 10^3 \cdot 283} = 7,318 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2$$

Так як $\Gamma > 0$ і $C_2 < C_1$, то адсорбція позитивна.

Задача 3. Визначити сталі в рівнянні Фрейндліха (K і $1/n$) за такими даними:

Наважка адсорбенту, кг	Концентрація оцтової кислоти		Додавлено кислоти, V м ³
	до адсорбції C_1 , кмоль/м ³	після адсорбції C_p , кмоль/м ³	
$0,65 \cdot 10^{-3}$	0,5522	0,5129	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$0,58 \cdot 10^{-3}$	0,1586	0,1413	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$0,57 \cdot 10^{-3}$	0,1248	0,1096	$2,5 \cdot 10^{-5}$

Розв'язок:

Для визначення сталих в рівнянні Фрейндліха

$$\lg \frac{x}{m} = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_p, \quad (7)$$

необхідно побудувати графік залежності в координатах $\lg \frac{x}{m}$ від $\lg C_p$.

Розраховуємо ці величини:

1) Визначаємо x :

$$x = (C_1 - C_2)V, \quad (8)$$

де x – кількість атомів адсорбованої кислоти.

Тоді

$$x_1 = (0,5522 - 0,5129) \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} = 9,82 \cdot 10^{-6}$$

$$x_2 = (0,1586 - 0,1413) \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} = 4,32 \cdot 10^{-6}$$

$$x_3 = (0,1248 - 0,1096) \cdot 2,5 \cdot 10^{-5} = 3,80 \cdot 10^{-6}$$

2) Визначаємо $\frac{x}{m}$ і $\lg \frac{x}{m}$

$$\frac{x_1}{m_1} = \frac{9,82 \cdot 10^{-6}}{0,65 \cdot 10^{-3}} = 15,07 \cdot 10^{-3}$$

$$\lg \frac{x_1}{m_1} = \lg 15,07 \cdot 10^{-3} = 1,1781 - 3 = -1,8219$$

$$\frac{x_2}{m_2} = \frac{4,32 \cdot 10^{-6}}{0,58 \cdot 10^{-3}} = 7,45 \cdot 10^{-3}$$

$$\lg \frac{x_2}{m_2} = \lg 7,45 \cdot 10^{-3} = 0,8722 - 3 = -2,1278$$

$$\frac{x_3}{m_3} = \frac{3,80 \cdot 10^{-6}}{0,57 \cdot 10^{-3}} = 6,68 \cdot 10^{-3}$$

$$\lg \frac{x_3}{m_3} = \lg 6,68 \cdot 10^{-3} = 0,8248 - 3 = -2,1752$$

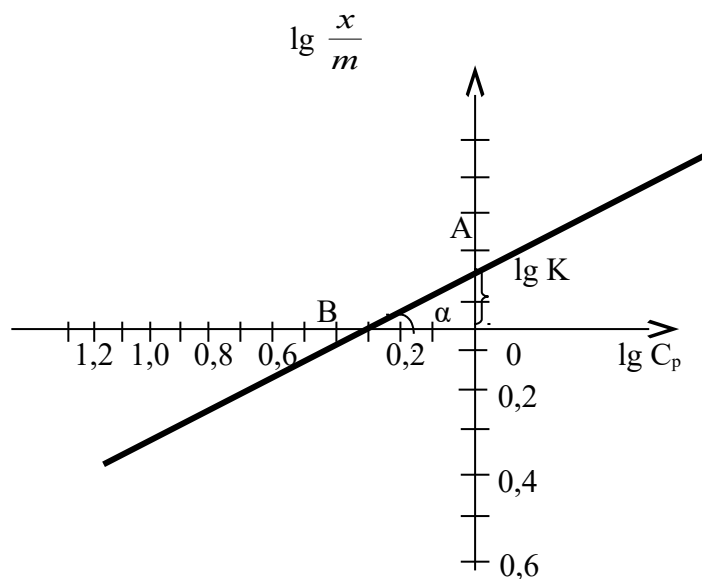
3) Визначаємо $\lg C_p$.

$$\lg C_p' = \lg 0,5129 = -0,2999$$

$$\lg C_p'' = \lg 0,1413 = -0,8495$$

$$\lg C_p''' = \lg 0,1096 = -0,9602$$

Відклавши ці величини на графіку, знаходимо сталі K і $1/n$ в рівнянні Фрейндліха, (мал.41).



—
— 0,8

Мал.41. Логарифмічна форма ізотерми адсорбції Фрейндліха.

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n}, \quad (9)$$

Відрізок $OA = 0,35 = \lg K$; $K = 2,24$.

$$\frac{OA}{OB} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n} = \frac{0,35}{0,55} = 0,63$$

Сталі в рівнянні Фрейндліха

$$K = 2,24; \frac{1}{n} = 0,63.$$

Задача 4. Визначити число частинок, які утворюються при подрібненні $0,2 \text{ см}^3$ ртуті на рівні кубики з довжиною ребра $8 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. Густина ртуті дорівнює $13,546 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок:

Знаходимо масу $0,2 \text{ см}^3$ ртуті

$$m_{\text{Hg}} = 0,2 \cdot 13,546 = 2,709 \text{ г.}$$

Визначаємо об'єм однієї частинки

$$V = l^3 = (8 \cdot 10^{-6})^3 = 5,12 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3$$

Маса однієї частинки буде дорівнювати

$$5,12 \cdot 10^{-16} \cdot 13,546 = 6,94 \cdot 10^{-15} \text{ г.}$$

Число частинок

$$N = \frac{2,709}{6,94 \cdot 10^{-15}} = 3,9 \cdot 10^{14}.$$

Запитання та задачі для самоконтролю

1. Що називається адсорбцією?
2. Явище адсорбції. Види сорбції, різниця між ними.
3. Від яких факторів залежить адсорбція?
4. Адсорбція на межі поділу рідина – газ, тверде тіло – газ, тверде тіло – розчин.
5. Описати ізотерми адсорбції Гіббса, Ленгмюра і Френдліха.
6. Що таке обмінна адсорбція? Ізотерма обмінної адсорбції. Аніони і катіони, їх застосування.
7. Чому поверхня має запас вільної енергії?
8. Напрямки застосування ПАР у харчовій промисловості.
9. Зміст правила Траубе.
10. Суть гідрофобізації.

11. В чому суть хроматографічної адсорбції? Розподільна, йонно – обмінна і осадочна хроматографія.

12. Практичне застосування адсорбційних явищ.

Задачі

1. Знайти сумарну поверхню 2г платини, подрібненої на рівні кубики з довжиною ребра, який дорівнює 10^{-6} см, якщо густина платини рівна $21,4 \text{ г/см}^3$.

2. Знайти поверхневий натяг (кмоль/м^2) для водневих розчинів фенолу при 20°C на основі приведених величин поверхневого натягу

Концентрація фенолу, кмоль/м^3	0,0156	0,0625
Поверхневий натяг, н/м	$58,2 \cdot 10^{-3}$	$43,3 \cdot 10^{-3}$

Поверхневий натяг води при 20°C рівний $72,75 \text{ н/м}$.

3. Визначити поверхневий натяг (кмоль/м^2) для водневих розчинів ізовалеріанової кислоти при 15°C користуючись наступними даними:

Концентрація кислоти, кмоль/м^3	0,0312	0,25
Поверхневий натяг, н/м	$57,5 \cdot 10^{-3}$	$35,0 \cdot 10^{-3}$

Поверхневий натяг води при 15°C рівний $73,49 \text{ н/м}$.

4. Побудувати графік ізотерми адсорбції в координатах $\frac{x}{m} - c$, використовуючи дані аналізу, отримані при проведенні адсорбції оцтової кислоти активованим вугіллям при 25°C :

c , ммоль/см^3	0,018	0,031	0,062	0,126	0,268	0,471	0,882
x/m	0,467	0,624	0,801	1,11	1,55	2,04	2,48

5. Визначити графічно константи a і n в рівнянні Фрейндліха, використовуючи три останні значення c і $\frac{x}{m}$, приведені в задачі 4.

6. Золь ртуті складається із частинок сферичної форми діаметром $6 \cdot 10^{-5}$ см. Знайти сумарну площу поверхні частинок, утворених із $0,5 \text{ см}^3$ ртуті.

7. Визначити сумарну площу поверхні 1 г золота, подрібненого на правильні кубики з довжиною ребра $5 \cdot 10^{-7}$ см. Густина золота $19,3 \text{ г/см}^3$.

РОЗДІЛ 8. ФІЗИКО – ХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

§ 1. Методи одержання колоїднодисперсних систем та їх очищення

Для одержання колоїдних розчинів використовують такі методи:

- *диспергаційні*;
- *конденсаційні*.

Диспергаційні методи полягають у подрібненні речовини до розмірів колоїдних частинок.

Конденсаційні методи основані на конденсації, тобто – на укрупненні частинок за рахунок злипання атомів і молекул речовини.

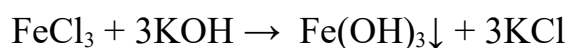
Диспергаційні методи в свою чергу поділяють на *механічні*, *електричні* та *акустичні*. Диспергаційні методи найчастіше застосовують для одержання грубодисперсних систем, таких як суспензії, емульсії та порошки.

Механічне диспергування проводять у спеціальних промислових і лабораторних млинах. У шарових та планетарних млинах матеріал подрібнюється до частинок розміром 10^{-4} – 10^{-5} см. А більшої дисперсності частинки одержують у вібромлинах та колоїдних млинах. Більш ефективним є диспергування твердих тіл у рідкому середовищі, бо рідини, змочуючи тверде тіло, сприяють зниженню його міцності. Також подрібнення твердих тіл полегшується при введенні в систему поверхнево – активних речовин.

Акустичне диспергування проводять під дією ультразвуку. В результаті цього виникають великі механічні руйнівні сили, які спроможні диспергувати не лише тверді частинки, але й рідини. Цим методом одержують органозолі легкоплавких металів, гідрозолі сірки, графіту, різних полімерів, високодисперсні емульсії і суспензії.

Електричні методи диспергування ґрунтуються на тому, що електроди, виготовлені з диспергованого металу, занурюють у рідке середовище, подають до них напругу вольтової дуги. Пари речовини електродів конденсуються, утворюючи колоїдну систему. Для стабілізації гідрозолів благородних металів вводять ПАР. Також стабілізаторами виступають оксиди металів, що утворюються як побічні продукти.

Умовно до диспергаційних методів відносять *метод пептизації* (фізико – хімічне диспергування). Суть цього методу полягає в тому, що до осаду, утвореного з диспергової речовини, додають пептизатор (електроліт), під дією якого частинки осаду відділяються одні від одних і переходять у завислий стан. Це відбувається тому, що навколо частинок утворюються сольватні або гідратні оболонки і таким чином підвищується агрегативна стійкість систем. Наприклад, при взаємодії хлориду заліза (III) з лугом, утворюється червоно – коричневий осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Якщо цей осад відфільтрувати, добре промити водою, а потім перенести в колбу з дистильованою водою і додати в якості пептизатора розчин FeCl_3 , то через деякий час частинки осаду розподіляться по всьому об'єму і утвориться колоїдний розчин. **Розрізняють три види пептизації:** адсорбційну, хімічну і промивання осаду розчинником.

Конденсаційні методи поділяють на методи **фізичної** і **хімічної конденсації**. До фізичної конденсації відносять одержання колоїдних розчинів конденсацію пари і заміною розчинника.

Конденсація пари – при пропусканні пари простої речовини у рідину відбувається її конденсація і утворюється золь. До цього методу можна віднести електричні способи одержання гідрозолів металів (метод Бредіга). Прикладом одержання золів конденсацією пари є утворення туманів, диму.

Метод заміни розчинника заключається в заміні середовища, в якому дана розчинена речовина стає малорозчинною або нерозчинною. Наприклад, ефірні масла добре розчиняються в спиртах. Якщо до такого розчину додати води, тобто, замінити розчинник спирт на воду, в якій ефірні масла є нерозчинними, то молекули ефірних масел будуть конденсуватись у більші частинки – агрегати і розчин помутніє, бо утвориться колоїдний розчин – (золь).

В основі методів хімічної конденсації лежать хімічні реакції, продукти яких є нерозчинні у даному середовищі речовини. Це можуть бути:

- реакції обміну;
- реакції відновлення;
- реакції окислення;
- реакції гідролізу та інші.

Щоб одержати золь методом хімічної конденсації необхідно, щоб:

- 1) дисперсна фаза була нерозчинна у дисперсійному середовищі;
- 2) система повинна мати стабілізатор, який надає їй стійкості;
- 3) розміри частинок дисперсної фази повинні відповідати розмірам колоїдного ступеня дисперсності $10^{-7} - 10^{-5}$ см;
- 4) розчини повинні бути розведеними, щоб не випав осад;
- 5) хімічні реакції повинні відбуватись з утворенням малорозчинної сполуки;
- 6) одна з реагуючих речовин повинна бути в надлишку і відігравати роль стабілізатора.

Стабілізатор – це речовини, які зменшують міжфазну енергію в системі в результаті взаємодії з частинками дисперсної фази. Ними можуть бути: електроліти, ПАВ, ВМС.

Електроліти добре стабілізують золі, а ПАР і ВМС – емульсії, суспензії і піни.

Очищення колоїдних розчинів від домішок електролітів і інших низькомолекулярних сполук здійснюють методом **діалізу** або **ультрафільтрацією**.

Метод діалізу був запропонований в 1861 р. Т.Гремом. Діаліз ґрунтується на властивості напівпроникних мембран пропускати домішки – йони та молекули малих розмірів і затримувати колоїдні частинки. Прилади називаються діалізаторами. Щоб прискорити діаліз, його проводять під дією електричного струму в електродіалізаторах.

Ультрафільтрація – це метод очищення колоїдного розчину фільтруванням його крізь напівпроникні мембрани під тиском – ультрафільтри. Вони пропускають дисперсійне середовище разом з низькомолекулярними домішками, але затримують частинки дисперсної фази і макромолекули. У якості ультрафільтрів використовують полімерні плівки, які можуть затримувати частинки колоїдних розмірів. Цей метод дає можливість швидше і якісніше проводити очищення колоїдних розчинів ніж діаліз. Ультрафільтрація може бути поєднана з електродіалізом – **електроультрафільтрація**. Цей метод застосовують для очищення та розділення білків, у медичних закладах для обробки крові.

§ 2. Молекулярно – кінетичні властивості колоїдних систем

Молекулярно – кінетичні властивості дисперсних систем зумовлені тепловим рухом частинок. Броунівський рух був відкритий в 1827 р. англійським вченим Броуном. Було досліджено, що безладний безперервний рух частинок в середовищі ніколи не припиняється, а може лише сповільнюватись або посилюватись залежно від зміни температури. Суть броунівського руху з'ясували Ейнштейн, Смолуховський та інші. Вони зробили висновок, що броунівський рух виникає за рахунок нерівномірної кількості ударів молекул дисперсійного середовища на колоїдну частинку.

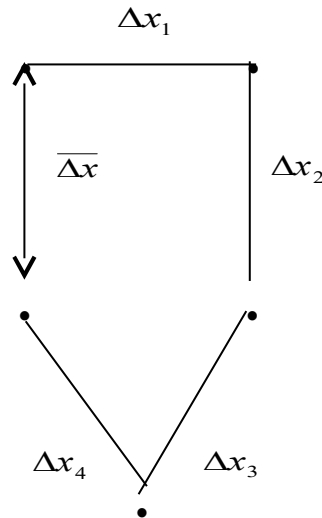
Виміряти траєкторію руху частинки неможливо, бо за 1с. колоїдна частинка змінює свій напрямок більше 10-20 разів, тому фіксують початкове та кінцеве її положення за певний проміжок часу (τ). Відстань між ними називають середнім зміщенням $\overline{\Delta x}$, (мал. 42), яке визначають за рівнянням:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{\Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \Delta x_3^2 \dots}{n}}, \quad (8.1)$$

де $\Delta x_1, \Delta x_2 \dots$ – окремі проекції зміщення частинок.
або за формулою Ейнштейна – Смолуховського:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2D\tau} \quad (8.2)$$

де D – коефіцієнт дифузії.



мал. 42. Схематичне зображення зміщення частинки.

До молекулярно – кінетичних властивостей належать: дифузія, осмос, осмотичний тиск, седиментаційна рівновага.

Дифузія – це довільний процес вирівнювання концентрації розчиненої речовини у розчині, зумовлений тепловим рухом частинок розчиненої речовини та розчинника. Дифузія відбувається у напрямку з розчину вищої концентрації у розчин нижчої концентрації.

Кількісною характеристикою дифузії у стандартних умовах є коефіцієнт дифузії D , який визначається за формулою:

$$D = \frac{kT}{f}, \quad (8.3)$$

де kT – міра теплової або кінетичної енергії молекул;

f – міра протидії молекул розчинника молекулам розчиненої речовини за рахунок в'язкості середовища і визначається за формулою:

$$f = 6\pi\eta r, \quad (8.4)$$

де k – стала Больцмана, яка визначається за формулою:

$$k = \frac{R}{N_A}, \quad (8.5)$$

де N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$;

R – універсальна газова стала ($8,314 \cdot 10^3$ кДж/кмоль·К).

Для сферичних частинок коефіцієнт дифузії визначається за формулою Ейнштейна (1908 р.):

$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (8.6)$$

де η – в'язкість середовища, (Па·с);

r – радіус частинки, см.

Отже, **швидкість дифузії пропорційна абсолютній температурі і обернено пропорційна в'язкості дисперсійного середовища і розміру частинок.**

З даного рівняння можна визначити r частинки і масу одного моля речовини, якщо відомі значення D , T і η :

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (8.7)$$

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A \quad (8.8)$$

де ρ – густина дисперсної фази.

В колоїдних розчинах швидкість дифузії значно менша, ніж в молекулярних та йонних. Вчений Грем взагалі стверджував, що в золях дифузія частинок відсутня через те, що кожна колоїдна частинка складається з сотень молекул, об'єднаних між собою. Якщо між розчинником і розчином помістити напівпроникну перегородку (мембрану), то дифузія буде відбуватися з розчинника в розчин. Завдяки явищам дифузії відбувається перенесення поживних речовин та продуктів обміну в живих організмах.

Осмотичний тиск в колоїдних системах значно менший ніж в істинних розчинах і є непостійним. Осмотичний тиск залежить від кількості частинок в одиниці об'єму розчину і не залежить від природи і розміру частинок. Визначається осмотичний тиск за формулою Вант – Гоффа:

$$\pi = C_m RT, \quad (8.9)$$

Для колоїдного розчину у формулу (3.9) вводять число колоїдних частинок і концентрацію визначають за формулою:

$$C = \frac{\nu}{N_A}, \quad (8.10)$$

тоді
$$\pi = \frac{\nu}{N_A} \cdot RT, \quad (8.11)$$

де ν – кількість молів золю.

Приготувати концентрований колоїдний розчин неможливо, бо він руйнується. Так як число колоїдних частинок (ν) мале, а число Авогадро (N_A) велике, то концентрація колоїдного розчину є дуже малою.

Для двох колоїдних розчинів з осмотичними тисками π_1 і π_2 , які знаходяться при однаковій температурі, маємо:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}, \quad (8.12)$$

де ν_1 і ν_2 – масові концентрації колоїдних розчинів.

Звідси слідує, що **осмотичний тиск системи визначається лише концентрацією частинок і не залежить від їх природи і розмірів.**

Завдяки агрегації частинок колоїдних систем, осмотичний тиск в них не постійний. Для колоїдних розчинів з однаковою дисперсною фазою і однаковою концентрацією, осмотичний тиск залежить від розмірів частинок і обернено пропорційний кубу радіуса частинок дисперсної фази:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3}, \quad (8.13)$$

де r_1 і r_2 – радіуси частинок дисперсних систем.

Отже, **чим більші розміри частинок дисперсної фази, тим менший осмотичний тиск** в розчині.

Осмотичний тиск визначають в осмометрах.

На частинки в колоїдних системах крім дифузії діють також сили гравітаційного поля (*седиментації*), під дією яких колоїдні частинки осідають. Чим більші розміри і маса колоїдних частинок, тим швидше відбувається їх седиментація. Розміри частинок навіть в одному і тому ж розчині неоднакові. В залежності від цього, вони по різному будуть розміщуватись по висоті стовпа розчину. Більші частинки розмістяться нижче, а менші – вище.

Розподіл частинок по висоті характеризує **гіпсометричний закон Лапласа**:

$$\ln \frac{v_0}{v} = \frac{mN_A gh}{RT}, \quad (8.14)$$

де v_0 – кількість частинок на початковому рівні;

v – кількість частинок на певній висоті;

m – маса однієї колоїдної частинки;

N_A – число Авогадро;

mN_A – маса всіх колоїдних частинок;

g – прискорення вільного падіння;

h – висота, на якій визначається число частинок.

Коли сили дифузії, які намагаються вирівняти концентрацію частинок по всьому об'єму, зрівноважуються з силами седиментації, під дією яких частинки осідають, настає **дифузійно – седиментаційна рівновага**.

§ 3. Електричні властивості дисперсних систем

Будова подвійного електричного шару та причини його виникнення

Гідрозолями називають колоїдно – дисперсні системи твердих частинок у воді. Гідрозоль складається із твердої фази (міцели) і дисперсійного середовища – води, в якій містяться розчинні електроліти і

неелектроліти. У таких системах велике значення відіграє електричний заряд, який виникає на поверхні твердих частинок.

Систему просторового розділення зарядів на межі розділу фаз називають *подвійним електричним шаром (ПЕШ)*. ПЕШ може виникати за такими механізмами:

1) Завдяки обміну йонами (електронами) між фазами, або в результаті переходу йонів (електронів) з однієї фази в іншу.

2) У результаті переважної адсорбції йонів одного знаку, а йони протилежного знаку притягуються до поверхні електростатичними силами.

3) Через адсорбційну орієнтацію полярних молекул спряжених фаз внаслідок їх взаємодії.

Якщо у формуванні ПЕШ електроліти не беруть участь, то для визначення знаку поверхні застосовують **правило Кйона: з двох спряжених фаз позитивно заряджається фаза з більшою діелектричною проникністю (ϵ)**. Наприклад, глина у воді заряджається негативно, бо вода має велику діелектричну проникність.

Незалежно від механізму утворення ПЕШ на межі твердої та рідкої фаз виникають певні електричні потенціали.

Йони, що знаходяться на поверхні твердої фази, утворюють так званий *поверхневий потенціал (φ)* і називаються *потенціалвизначаючими* йонами (ПВІ). Величина φ потенціалу залежить від кількості ПВІ на поверхні частинки. Чим більше потенціалвизначаючих йонів фіксованих твердою фазою, тим більший поверхневий потенціал. Якщо ПЕШ утворений внаслідок адсорбції йонів або внаслідок дисоціації твердої речовини, то φ потенціал визначається активністю цих йонів у розчині і визначається за формулою:

$$\varphi = \frac{RT}{ZF} \cdot \ln \frac{a_n}{a_p}, \quad (8.15)$$

де Z – заряд ПВІ;

F – стала Фарадея;

a_n – активність йонів на поверхні;

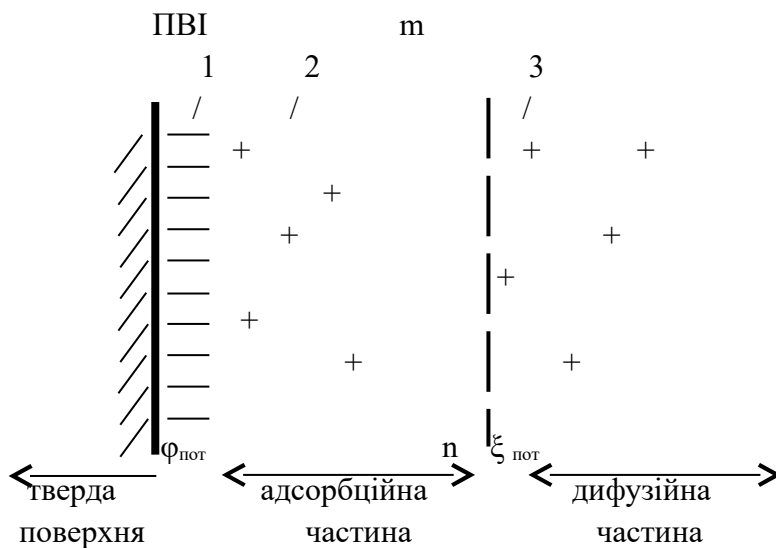
a_p – активність йонів в розчині.

Електричний потенціал, який виникає у подвійному електричному шарі на межі між частинкою і оточуючою її рідиною, називається *електрокінетичним* або ξ – *потенціалом*.

Його можна визначити експериментально, на відмінно від поверхневого (φ) потенціалу. За величиною ξ – потенціал менший за φ – потенціал і ця

різниця тим більша, чим менша дифузійна частина подвійного електричного шару.

Подвійний електричний шар складається з двох частин: *адсорбційної* і *дифузійної*, (мал. 43).



Мал.43. Будова подвійного електричного шару

Адсорбційна частина складається з *потенціалвизначаючих* (1) йонів і певної кількості йонів протилежного заряду – *протийонів адсорбційного шару* (2). А дифузійна частина ПЕШ складається лише з *протийонів дифузійного шару* (3).

Кількість потенціалвизначаючих йонів чисельно дорівнює сумі протийонів адсорбційного і дифузійного шару.

В 1924 р. Штерн довів, що чим *більший заряд йону, тим у нього вищий адсорбційний потенціал*. Йони з більшою валентністю витісняють йони з меншою валентністю з подвійного шару.

Зниження температури, введення в систему електроліту, збільшення заряду йонів введеного електроліту сприяє зменшенню товщини дифузійного шару і відповідно ξ – потенціалу. Отже, *дифузійний шар має змінну товщину*.

Адсорбційний шар більш густий, товщина його постійна і не змінюється від зміни зовнішніх умов (концентрації електроліту, температури).

При великих концентраціях електролітів у дисперсійному середовищі подвійний електричний шар максимально згущується, ширина його стає рівною адсорбційній частині ПЕШ. Такий стан дисперсної системи зазивається *ізоелектричним*.

В 1924 р. Штерн довів, що кожний йон відповідно до своєї природи і заряду має певний адсорбційний потенціал, що характеризує його здатність входження в подвійний шар. Адсорбційні потенціали йонів значно збільшуються із зростанням їх валентності і йони більшої валентності витісняють йони меншої валентності з ПЕШ. Але навіть йони однакової валентності по-різному впливають на стан подвійного йонного шару. За впливом на зміну ξ – потенціалу йони з однаковою валентністю розміщують в так званій **ліотропний ряд**:



Ступінь гідратації йонів у цьому ряду зменшується від Li^+ до Cs^+ . Зменшення ступеня гідратації йона полегшує його вклинення у ПЕШ.

§ 4. Будова міцели гідрозолу

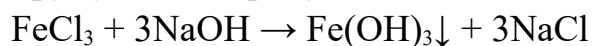
У центрі міцели знаходиться агрегат, що складається з молекул чи атомів нерозчиненої речовини, яка утворює золь (мал. 23). Агрегат оточений адсорбційним шаром, який міцно утримується агрегатом. До адсорбційного шару прилягає дифузійний шар, який з агрегатом зв'язаний слабо. Адсорбційний шар утворений з потенціалвизначаючих йонів електроліту, взятого в надлишку.

Згідно з **правилом Фаянса Пєскова**, на агрегаті адсорбуються йони, які входять до його складу. Йони протилежного знаку (протийони) притягуються до ядра міцели. Частина протийонів міцно притягується до ядра, утворюючи нерухомий адсорбційний шар.

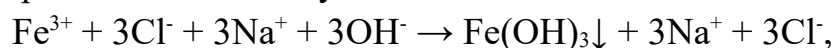
Ядро з адсорбційним шаром називають **гранулою**. Гранула має заряд, знак якого визначається потенціалвизначаючими йонами. Інші протийони розміщуються в рідині поблизу гранули і утримуються слабо, утворюючи дифузійний рухомий шар.

Гранула і дифузійний шар утворюють міцелу.

Розглянемо на прикладі будову міцели $\text{Fe}(\text{OH})_3$, утворену в результаті взаємодії Феруму (III) хлориду з надлишком натрію гідроксиду:

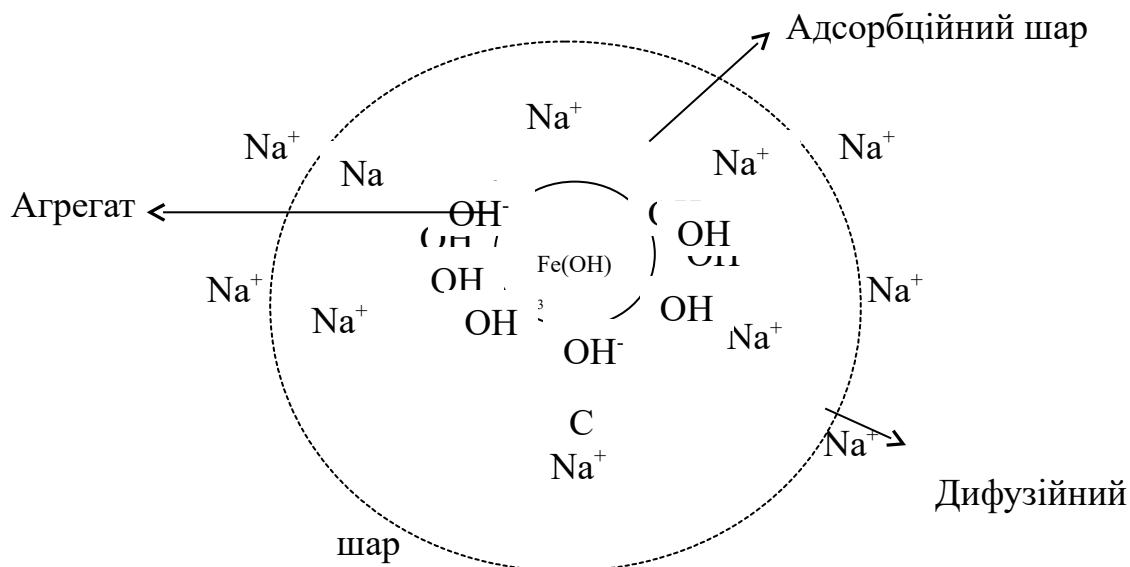


Записуємо рівняння в йонному вигляді:



де m – молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ об'єднуються між собою і утворюють щільний агрегат, який не змочується водою. Він агрегативно нестійкий і при зіткненні з іншими агрегатами наступає їх злипання, тому необхідний стабілізатор. У ролі стабілізатора в нашому прикладі буде NaOH (взятий в надлишку).

На поверхні агрегату адсорбуються потенціал визначаючі йони (ПВІ) OH^- , і згідно правилу Фаянса – П'єскова, утворюють заряджене ядро міцели, (мал.44).



Мал.44. Будова міцели $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Кількість потенціалвизначаючих йонів (ПВІ) позначається через x .

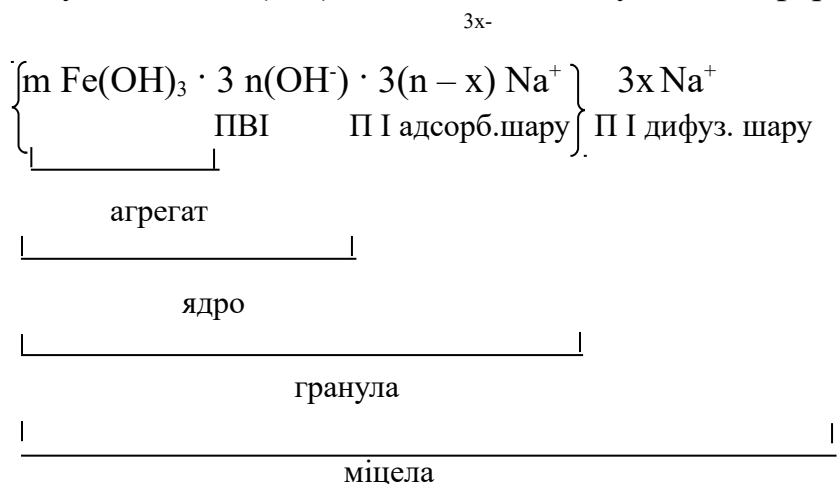
До ядра доадсорбовується деяка $(n - x)$ кількість протийонів Na^+ , яка утворює щільний **адсорбційний шар протийонів (П I)**.

Ядро міцели разом адсорбційним шаром називають **гранулою** міцели. Заряд гранули такий самий як і потенціалвизначаючих йонів.

До гранули притягується решта кількості протийонів (Na^+), які утворюють **дифузійний шар протийонів**.

Разом з гранулою дифузійний шар протийонів утворює **міцелу** гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$, яка заряду не має.

Будову міцели $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можна записати у вигляді формули:



де m – кількість молекул $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в агрегаті;

n – кількість потенціалвизначаючих йонів;

$(n - x)$ – кількість протийонів в адсорбційному шарі;

x – кількість протийонів в дифузійному шарі.

§ 5. Стійкість дисперсних систем

Під стійкістю дисперсних систем розуміють здатність частинок дисперсної фази зберігати свою індивідуальність. Вчений Песков запропонував розрізняти *кінетичну (седиментаційну) і агрегативну стійкість колоїдних систем*. Сучасна теорія стійкості колоїдних систем створена вченими Дерягіним, Ландау, Фервеем, Овербеком і названа теорією ДЛФО. Згідно з цією теорією стійкість дисперсних систем визначається балансом сил притягання і відштовхування, які виникають між частинками, що перебувають у тепловому броунівському русі в разі їх зближення. За стійкість колоїдних систем відповідають *електростатичний* фактор (йонний) і *неелектростатичні* фактори: *структурно – механічний, сольватаційний, ентропійний*.

Кінетична стійкість дисперсних систем зумовлена броунівським рухом. Чим він інтенсивніший, тим більша кінетична стійкість. Кінетично нестійкими є мікрогетерогенні і грубодисперсні системи, бо їх частинки важкі і практично не можуть здійснювати броунівського руху. А колоїдні системи відносно кінетично стійкі, і займають проміжне положення.

Агрегативна стійкість обумовлена здатністю колоїдних частинок протистояти злипанню (об'єднанню) частинок.

Причиною стійкості дисперсних систем, стабілізованих електростатичним фактором, є подвійний йонний шар утворений на поверхні колоїдної частинки.

Йонна стабілізація неможлива, якщо:

- Концентровані суспензії одержують у неводних середовищах;
- Диспергують краплі води в маслі або одержують органозолі в неводних, неполярних середовищах. В цих системах утворюється просторова структура, яка захищає частинки від злипання, тобто діє *структурно – механічний* фактор.

Якщо системи стабілізовані молекулами ПАР або ВМС, то основним фактором, що забезпечує їх агрегативну стійкість, буде *структурно – механічний фактор*.

Агрегативній стійкості дисперсних систем сприяє існування навколо частинок дисперсної фази *сольватних оболонок* з молекул стабілізатора – *сольватаційний фактор*.

Стійкість колоїдних систем пов'язують також зі стабілізуючою дією адсорбційних шарів за рахунок зміни ентропії при тепловому русі і взаємному відштовхуванні гнучких молекул ПАР, що здатні здійснювати мікроброунівський рух (*ентропійний фактор*). Основний фактор стійкості

золів – це заряд гранули міцели, тобто електростатичне відштовхування частинок.

Період існування колоїдних систем різний – від кількох секунд до кількох років. Тому, щоб продовжити час існування золів, в систему вводять третій компонент – стабілізатор, який надає колоїдній системі агрегативної стійкості. Стабілізаторами можуть бути електроліти, поверхнево – активні речовини або продукти взаємодії дисперсної фази з дисперсійним середовищем та інші.

Вивчення стійкості дисперсних систем – основна проблема колоїдної хімії.

§ 6. Коагуляція золів

Коагуляція – це процес зниження колоїдних частинок під дією міжмолекулярних сил притягання і утворення більш крупних агрегатів. Коагуляція супроводжується переходом частинки або всієї дисперсної фази в осад. Золь стійкий доти, поки існує ПЕШ. Тому, якщо потрібно викликати коагуляцію, необхідно будь-якими способами зруйнувати ПЕШ. Це роблять нагріванням, освітленням, механічним впливом, довготривалим діалізом, радіацією, ультразвуком або додаванням електроліту, який має заряд йону, протилежний заряду гранули. Під впливом електроліту протийони з дифузійного шару переходять в адсорбційний. Внаслідок цього дифузійний шар стає тонший, а ξ – потенціал і заряд гранули зменшуються. При дальшому доливанні електроліту всі протийони з дифузійного шару перейдуть в адсорбційний. При цьому:

- дифузійний шар зникає;
- гідратна оболонка зникає;
- ξ – потенціал рівний нулю;
- заряд гранули рівний нулю;
- відсутній електрофорез.

Золь переходить в **ізоелектричний стан**. Експериментально було доведено, що коагуляція настає тоді, коли ξ – потенціал рівний 25 – 30 мВ. Такий потенціал називають **критичним потенціалом коагуляції**.

Розрізняють дві стадії коагуляції:

- скрита (повільна) – коли злипання частинок почалось, але не помітне помутніння;
- явна (швидка) – коли повністю втрачається агрегативна стійкість частинок золю, змінюється забарвлення, випадає осад чи відбувається помутніння розчину.

Кількість електроліту, що необхідна для стабілізації золю, строго обмежена. Надлишок електроліту викликає коагуляцію. **Найменша концентрація електроліту, що викликає коагуляцію золю називається порогом коагуляції.** Коагуляцію викликає не весь електроліт, а йон, знак заряду якого протилежний заряду частинки. **Чим більший заряд йону, що викликає коагуляцію, тим менший поріг коагуляції.**

За правилом Шульце – Гарді коагулюючою дією наділенні лише ті йони електроліту, які мають знак заряду протилежний заряду гранули.

Поріг коагуляції (**ПК**) визначають за формулою:

$$ПК = \frac{C_{ел.} \cdot V_{ел.} \cdot 1000}{V_{ел.} + V_{золю}}, \quad (8.16)$$

і позначають в ммоль/дм³.

Чим більша валентність йону – коагулятора, тим більша його коагулююча здатність.

На швидкість коагуляції впливають такі фактори:

- 1) Концентрація золю (чим більша його концентрація, тим більша швидкість коагуляції).
- 2) Природа електроліту – коагулятора.
- 3) Концентрація електроліту – коагулятора (чим більша його концентрація, тим більша швидкість коагуляції).
- 4) Температура (з підвищенням температури коагуляція в основному зростає).

Процес, зворотний до коагуляції, називається **пептизацією**. При цьому частина осаду переходить в розчин утворюючи **золь**.

Щоб відбулась пептизація, потрібно повернути частинкам заряди. Це можна зробити, додаючи до електроліту **пептизатор**. Пептизації підлягають тільки свіжоприготовлені пухкі осади.

Явище коагуляції широко засвоюється у різних технологічних процесах харчової промисловості (для очистки води, фруктових соків, при випіканні хліба, виробництві сиру). В природі коагуляція відбувається при зіткненні річкової води з морською.

§ 7. Електрокінетичні явища. Досліди Рейса

Наявність у частинок дисперсної фази електричного заряду була доказана ще в 1808 р. доказав професор Московського університету Ф.Ф. Рейс.

Він провів такі досліді:

Дослід 1.

У дві скляні трубки, занурені в вологу глину, Рейс налив води, помістив електроди і підключив до них електричний струм. Через деякий час вчений помітив, що в трубці з позитивним електродом вода помутніла, а з негативним – залишилась без змін. Це вказувало на те, що частинки глини переносяться в електричному полі до позитивного полюсу, отже вони мають негативні заряди. Пізніше було встановлено, що швидкість руху частинок в електричному полі тим більша, чим більша різниця потенціалів і діелектрична проникність (ε) середовища, і тим менша – чим більша його в'язкість. Рух твердих частинок в дисперсійному середовищі під дією електричного струму називають *електрофорезом*.

Дослід 2.

В середню частину U – подібної скляної трубки в якості пористої діафрагми Рейс помістив кварцовий пісок. Заповнив трубку водою, помістив електроди і підключив до них електричний струм. Через деякий час вода в коліні з негативним електродом піднялась вище від початкового рівня. Рух рідини під дією електричного струму відносно твердої фази називають *електроосмосом*.

Причиною цих двох явищ є наявність різнойменних зарядів у твердої і рідкої фази.

Вчені Гельмгольц і Смолуховський вивели рівняння, які дають можливість визначити електрокінетичний потенціал ξ через швидкість електрофорезу і електроосмосу.

Лінійна швидкість руху частинок u_0 не може служити їх характеристикою, бо вона змінюється пропорційно напрузі зовнішнього електричного поля H . У зв'язку з цим введено поняття *електрофоретичної рухливості* u_{ef} , яка дорівнює швидкості руху частинок при градієнті потенціалу (H) рівному одиниці.

Швидкість руху частинок дисперсної фази (u_{ef}) пропорційна величині їх ξ – потенціалу.

$$u_{ef} = \frac{u_0}{H}, \quad (8.17)$$

де u_0 – лінійна швидкість, що дорівнює відношенню лінійного зміщення межі

золю S (м) до часу експерименту τ (с);

u_{ef} – електрофоретична рухливість, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$:

$$u_0 = \frac{S}{\tau}, \quad (8.18)$$

Величину ξ – потенціалу розраховують за формулою:

$$\xi = \frac{\eta \cdot u_0}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon \cdot H}, \quad (8.19)$$

де η – в'язкість золю 10^{-3} Па·с або Н·с/м²;

ε_0 – абсолютна діелектрична проникність $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

ε – діелектрична проникність золю, 81 Ф/м;

u_0 – швидкість руху частинок, м/с;

H – градієнт потенціалу (напруга зовнішнього електричного поля), який дорівнює відношенню зовнішньої різниці потенціалів E до відстані між електродами ℓ (м):

$$H = \frac{E}{\ell}, \quad (8.20)$$

Звідси електрофоретична швидкість u_{ef} , (см²/В·с), буде рівна:

$$u_{ef} = \frac{S \cdot \ell}{\tau E}, \quad (8.21)$$

Електрокінетичний потенціал визначається за формулами Ейнштейна – Смолуховського:

$$\xi = \frac{4\pi\eta \cdot u_{ef}}{\varepsilon} \quad (\text{для частинок циліндричної форми}), \quad (8.22)$$

$$\text{або} \quad \xi = \frac{6\pi\eta \cdot u_{ef}}{\varepsilon} \quad (\text{для частинок сферичної форми}), \quad (8.23)$$

Для переведення ε в одиниці вимірювання Ф/м (система СІ), застосовують коефіцієнт $(300)^2$.

Тоді ξ – потенціал визначають за формулами:

$$\xi = \frac{4\pi\eta \cdot u_{ef}}{\varepsilon} \cdot (300)^2, \quad (8.24)$$

$$\xi = \frac{6\pi\eta \cdot u_{ef}}{\varepsilon} \cdot (300)^2, \quad (8.25)$$

Швидкість руху дисперсійного середовища, віднесена до одиниці напруги електричного поля, називають *електроосмотичною швидкістю*:

$$u_{eo} = \frac{u_0}{H}, \quad (8.26)$$

де u_0 – лінійна швидкість течії рідини.

Звідси ξ – потенціал буде дорівнювати:

$$\xi = \frac{\eta \cdot u_{eo}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (8.27)$$

де ε_0 – електрична стала $8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

ε – діелектрична стала рідини;

η – в'язкість дисперсійного середовища (Па).

Для визначення ξ – потенціалу зручніше лінійну швидкість течії рідини u_0 замінити на об'ємну швидкість течії рідини (V).

Відношення лінійної швидкості руху рідини до напруги електричного поля (градієнту потенціалу) можна перетворити, користуючись законом Ома, у співвідношення:

$$\frac{u_0}{H} = \frac{V \cdot \chi}{I}, \quad (8.28)$$

де χ – питома електропровідність;

I – сила струму;

V – об'ємна швидкість течії рідини ($\text{см}^3/\text{с}$).

Тоді ξ – потенціал визначається за формулою:

$$\xi = \frac{4\pi\eta \cdot \chi \cdot V(300)^2}{\varepsilon \cdot I}, \quad (8.29)$$

До електрокінетичних явищ відносять також явище *електрофоретичного гальмування і дифузіофорез*. Вперше вказав на існування явища електрофоретичного гальмування вчений Гюккель. Він помітив, що *під дією електричного поля подвійний йонний шар переміщується у напрямку, протилежному руху частинок*. При цьому відбувається поляризація ПЕШ, виникають диполі, електричне поле яких направлене протилежно щодо напрямку зовнішнього поля. В результаті цього електрична швидкість і ξ – потенціал зменшується.

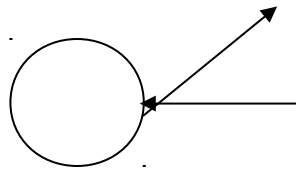
Вчені Б.В.Дерягін і С.С.Духін довели, що поляризація подвійного шару колоїдних частинок при електрофорезі виникає внаслідок зміни концентрації йонів уздовж поверхні частинок, а це зумовлює виникнення такого електрокінетичного явища, як *дифузіофорезу – руху частинок за відсутності зовнішнього електричного поля під впливом переходу концентрації йонів*.

При накладанні електричного поля відбувається зменшення електрофоретичної швидкості і при розрахунку ξ – потенціалу за даними електроосмосу слід враховувати те, що електропровідність рідин біля частинок твердої фази вища, ніж в об'ємі через ПЕШ. Для дрібнопоруватих порошків і діафрагм величина ξ – потенціалу залежить від величини пор. Із зменшенням пор поверхнева провідність зростає. При розрахунках ξ – потенціалу слід враховувати поправочний коефіцієнт.

Електрокінетичні явища широко застосовуються у промисловості. За допомогою електрофорезу зневоднюють і очищають каолін від домішок піску, піриту, сполук заліза, виділяють каучук із латексу у процесі виготовлення гуми, наносять різні покриття, очищають стічні води та гази від пилу, у фарфоровому виробництві для очищення білої глини, тощо. Електрофорез застосовують в медицині для введення в організм ліків. Електроосмос використовують для просочування деревини антигниючими речовинами, для просушування гідротехнічних споруд, гребель, дамб.

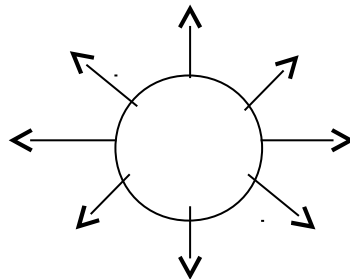
§ 8. Оптичні властивості дисперсних систем

Основними ознаками дисперсних систем, що зумовлюють їх оптичні властивості, є дисперсність і гетерогенність. Світловий промінь при проходженні крізь дисперсну систему може заломлюватись, поглинатись, відбиватись або розсіюватись. Це залежить в основному від співвідношення довжини хвилі падаючого променя (λ) та від розмірів частинок дисперсної фази (V). У грубо дисперсних системах розмір частинок перевищує половину довжини хвилі падаючого променя і тому світло буде відбиватися від поверхні частинки (мал. 45).



Мал. 45. Відбивання світла від поверхні.

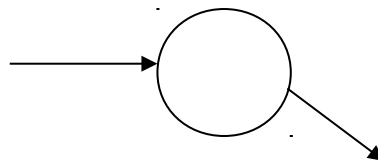
Якщо розміри частинок дисперсної фази дорівнюють половині довжини хвилі видимого світла – високодисперсні золі, то переважає явище світлорозсіювання і частинки світяться (мал. 46).



Мал. 46. Світлорозсіювання

Розсіюватись світло може в певній мірі рідинами, газами і іншими дисперсними системами. Але найбільш інтенсивне світлорозсіювання спостерігається в колоїдно – дисперсних або ультрамікрогетерогенних системах, де розмір частинок $10^{-7} - 10^{-9}$ см.

В колоїдних системах, де розміри частинок дисперсної фази менші за половину довжини хвилі падаючого променя, спостерігається явище **дифракції**, яке полягає в огинанні променями частинок і зміні їх початкового напрямку (мал. 47).



Дифракція є причиною *опалесценції* – *матового світіння*. Це явище було відкрито Фарадеєм, досліджене Тіндалем і назване *ефектом Фарадея – Тіндаля* або *конусом Тіндаля*.

При спостереженні на темному фоні світлорозсіювання променів, що проходять збоку крізь колоїдний розчин, залитий у плоску посудину, Тіндаль помітив в золі каламутний конус, який світився.

При проведенні аналогічних умов освітлення чистих рідин і молекулярних розчинів, подібного явища виявлено не було. Тому Тіндаль зробив висновок, що лише золям присутнє явище опалесценції, в основі якого лежить розсіювання світла колоїдними частинками.

В 1871 р. Д.Релей встановив залежність між кількістю розсіяної світлової енергії і одиницею об'єму дисперсної системи. **Закон Релея: інтенсивність розсіювання світла обернено пропорційна четвертій степені довжини хвилі падаючого променя.**

$$I_p = I_o \cdot 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right) \cdot \frac{v \cdot V^2}{\lambda^4},$$

(8.30)

де I_o – інтенсивність падаючого світла;

I_p – інтенсивність розсіяного світла;

n_1 і n_0 – показники заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища;

v – число частинок в одиниці об'єму;

V – об'єм однієї частинки;

λ – довжина хвилі падаючого світла.

Формулу (4.15) можна записати у спрощеному вигляді:

$$I_p = I_o \cdot K \cdot \frac{v \cdot V^2}{\lambda^4}, \quad (8.31)$$

де K – константа.

З наведеного рівняння Релея випливає, що розсіювання світла тим більше, чим більший показник заломлення дисперсної фази n_1 відрізняється від показника заломлення дисперсійного середовища (n_0). Якщо $n_1 = n_0$, то світло розсіюватись не буде.

Дуже часто колоїдні системи мають забарвлення, яке залежить від багатьох факторів, наприклад: співвідношення між величинами показників заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища, їх природи, великої різниці в значеннях їхньої густини, методу приготування і від умов спостереження. Якщо спостерігати за безбарвними неметалічними

колоїдними системами в проходячому світлі, то вони матимуть оранжеве або червоне забарвлення, а при боковому освітлені – голубе.

Для визначення концентрації частинок в колоїдній системі застосовують ультрамікроскопи. Вони дозволяють побачити частинки з розмірами 10–300 нм, встановити їх швидкість руху, спостерігати за процесом коагуляції, робити висновки про форму частинок дисперсної фази. Для визначення розмірів і будови колоїдних частинок застосовують електронні мікроскопи, в яких роль світла відіграє потік електронів, а роль оптичних лінз – електромагнітні хвилі.

§ 9. Структуроутворення в дисперсних системах

Структуроутворенням називають виникнення в дисперсійній системі механічно – міцної сітки, побудованої з окремих орієнтованих частинок.

За ступенем взаємодії між частинками дисперсної фази всі дисперсні системи поділяють на дві групи:

- вільнодисперсні;
- зв'язанодисперсні.

У вільнодисперсних системах між частинками дисперсної фази відсутня будь-яка взаємодія і тому вони вільно переміщуються в дисперсійному середовищі. До них належать колоїдні розчини, розведені суспензії, емульсії, аерозолі, розчин ВМС.

У цих системах мала в'язкість і за властивостями вони подібні до істинних розчинів.

Якщо між частинками дисперсної фази в системі існують сили взаємодії, то вони називаються *зв'язанодисперсними* або (*структурованими*). До них належать гелі, студні, концентровані емульсії, суспензії, піни. У цих системах утворюються структурні сітки, а процес їх утворення називають *структуроутворенням*.

Розрізняють два типи структур:

- 1) коагуляційні;
- 2) конденсаційні – кристалізаційні.

Структуроутворення змінює в системах в'язкість і текучість.

Коагуляційні структури утворюються внаслідок злипання колоїдних частинок між собою окремими ділянками за допомогою міжмолекулярних сил взаємодії. У просторі між частинками знаходиться дисперсійне середовище. При великій концентрації гелю або суспензії може статися повна втрата текучості. Коагуляційні структури маломіцні, порівняно легко руйнуються і відновлюються.

Для багатьох структурованих систем характерне явище **тиксотропії: самовільне відновлення зруйнованої структури.**

Тиксотропними системами є глини, олійні фарби, драгли.

Утворення коагуляційних структур відбувається під впливом невеликого надлишку електроліту – коагулятора і золь (колоїдний розчин) поступово переходить в структуровану систему – гель. Цей процес називають **гелеутворенням.**

Процес гелеутворення залежить від:

- температури;
- концентрації золю;
- кількості прилитого електроліту – коагулятора;
- форми дисперсних частинок.

За допомогою пептизації гель можна знову перетворити в золь. Для цього необхідно в систему ввести пептизатор (стабілізатор).

Конденсаційно – кристалізаційні структури утворюються внаслідок злипання частинок дисперсної фази своїми ребрами, гранями за рахунок виникнення між ними міцних хімічних зв'язків. При цьому утворюються кристали. Такі структури не мають **тиксотропних** властивостей, тобто після руйнування не відновляються. Міцність контактів між частинками в таких структурах досягає міцності самих частинок. Такі контакти виникають при довготривалому зберіганні гідроскопічних порошків у процесах затвердіння мінеральних в'язучих речовин. Зрощування і переплетення кристалів нової фази в процесі її утворення із достатньо концентрованого розчину становлять основу процесу затвердіння будівельних в'язучих матеріалів (бетон, цемент, гіпс). Міцність конденсаційно – кристалізаційних структур вища за коагуляційні на порядок і більше.

Для структурованих систем характерне таке явище, як синерезис. Це процес ущільнення внутрішньої структурної сітки дисперсної системи внаслідок її тривалого зберігання з наступним виділенням дисперсійного середовища.

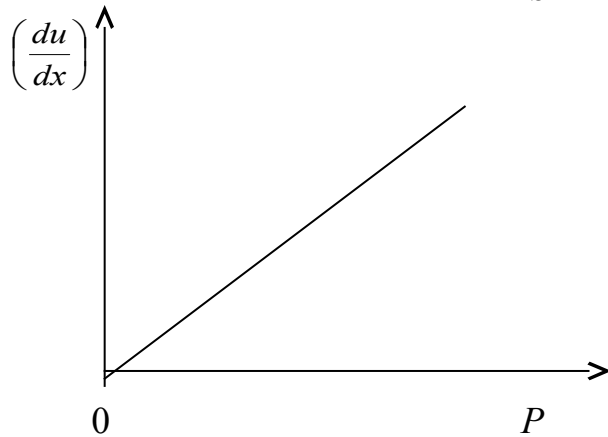
Колоїдним системам властива в'язкість і реологічні властивості. **Реологія** – наука про текучість рідких середовищ, про деформації в структурованих системах, що розвиваються з часом. Реологічні властивості характеризують текучість даного середовища.

Структуровані системи набувають нових властивостей, пов'язаних з текучістю і не підпорядковуються закону Ньютона, який описує текучість нормально в'язких систем, в яких між градієнтом швидкості $\left(\frac{du}{dx}\right)$ і

напругою зсуву (P) існує пряmlinійна залежність (мал. 48). Формула Ньютона:

$$F = \eta \frac{du}{dx} \cdot S, \quad (8.32)$$

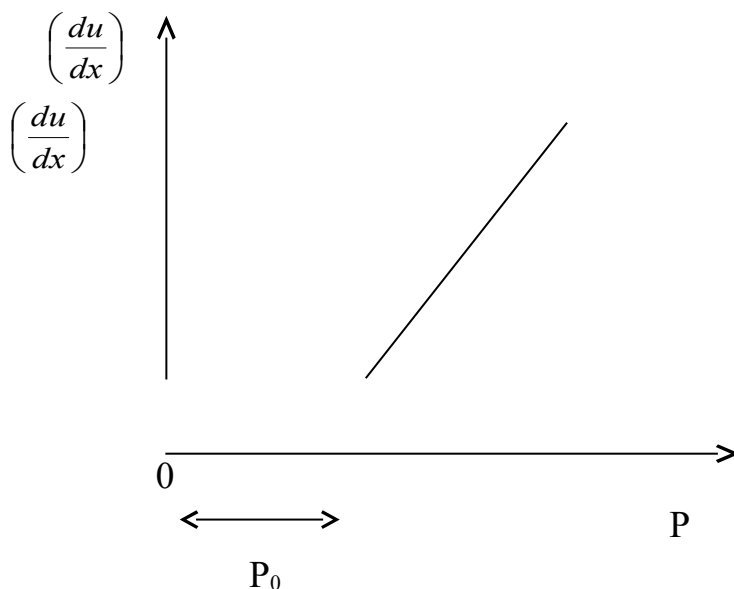
$$P = \frac{F}{S} = \eta \frac{du}{dx}, \quad (8.33)$$



де P – напруга зсуву;
 F – сила

Мал. 48. Залежність градієнту швидкості від напруги зсуву.

Якщо система структурована, то спочатку необхідно прикласти таку напругу зсуву P_0 , при якій зруйнується внутрішня структурована сітка. Між напругою зсуву і градієнтом швидкості виникає прямо пропорційна залежність, (мал. 49).



Мал. 49. Залежність градієнта швидкості структурованої системи від напруги зсуву

Величину P_0 називають *межею текучості* або *граничним напруженням зсуву*. Неміцні просторові структури, які можуть легко руйнуватись при течії, підпорядковуються *закону Шведова – Бінгама*:

$$P = P_0 + \eta \frac{du}{dx}, \quad (8.34)$$

Цей закон дійсний для тиксотропних систем.

Для більшості структурованих систем залежність між градієнтом швидкості і напругою зсуву є досить складною і виражається реологічними кривими по Ребіндеру. До реологічних властивостей відносять в'язкість, міцність, еластичність, пластичність.

У системі з незруйнованою структурою в'язкість постійна і максимальна. При нарузі вищій за P_0 в'язкість зменшується і рідина починає текти. При дальшому збільшенні P_0 структура рідини повністю руйнується і в'язкість стає мінімальною.

Реологічні властивості дисперсних систем та закономірності течії структурованих систем вивчали Ребіндер, Воларович, Трапезнакова та ін. В'язкість колоїдних систем завжди більша за в'язкість дисперсійного середовища.

Залежність в'язкості розведених суспензій золів і розчинів ВМС від їх концентрації в 1906 р. описав Ейніштейн:

$$\eta_{num} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2,5\varphi, \quad (8.35)$$

де $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ – питома в'язкість;

φ – об'ємна концентрація диспергованої фази;

η – в'язкість золю;

η_0 – в'язкість дисперсійного середовища.

Тобто, між об'ємною концентрацією речовини в розчині і питомою в'язкістю існує лінійна залежність. В області певних концентрацій вона порушується і в'язкість колоїдних систем починає швидко зростати.

Штаудінгер встановив, що η_{num} пропорційна молекулярній масі полімеру та його концентрації в розчині:

$$\eta_{num} = K \cdot M \cdot C, \quad (8.36)$$

де K – концентрація для одного гомологічного ряду полімерів;

C – концентрація розчину, моль/м³;

M – молярна маса.

Відношення (η_{num}/C) називається приведеною в'язкістю, яка залежить від концентрації розчину

$$\eta_{прив.} = \frac{\eta_{num}}{C} = [\eta] + bc, \quad (8.37)$$

де $[\eta]$ – характеристична в'язкість, або стала в'язкість, яка за даної температури не залежить від концентрації і служить характеристикою системи, залежність тільки від природи розчинника полімеру;

b, c – сталі величини для даного золю.

Рівняння *Марка – Куна – Хаувінка* пов'язує характеристичну в'язкість системи з молекулярною масою розчиненого полімеру:

$$[\eta] = KM^n, \quad (8.38)$$

де k і n – сталі для даного полімеру.

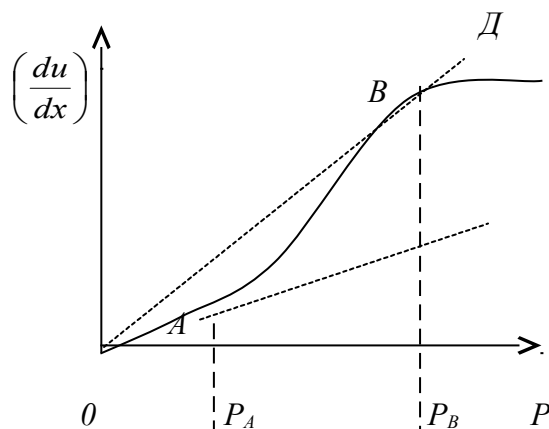
Залежність зміни в'язкості структурованої системи від напруги зсуву зображають у вигляді реологічних кривих, (мал. 50 а, б).

Відрізок OA відповідає текучості рідини з незруйнованою структурою при постійній і максимальній в'язкості.

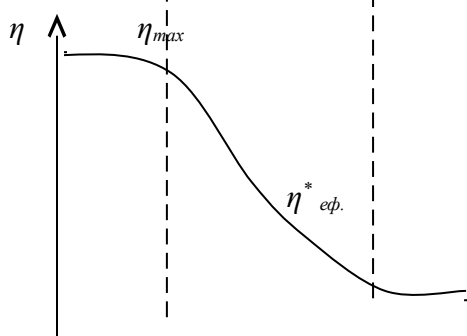
При напрузі вищій від P_A в'язкість рідини зменшується і рідина починає текти. При напрузі P_B структура повністю зруйнована.

В'язкість на кривій AB називається ефективною ($\eta^*_{ef.}$) і при збільшенні напруги зсуву вона зменшується. На цьому відрізку встановлюється рівновага між процесами руйнування і відновлення структури.

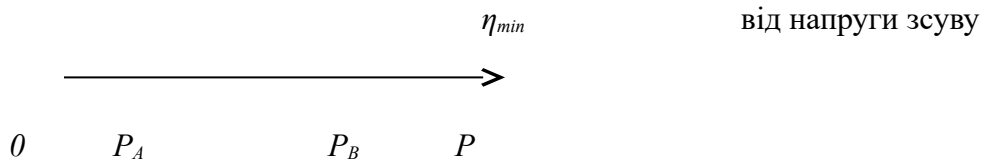
Відрізок BD характеризує течію повністю зруйнованої структури з мінімальною в'язкістю.



Мал. 50 а. Залежність градієнта швидкості від напруги зсуву



Мал. 50 б. Залежність зміни в'язкості



Для систем, які не мають просторової структури, $P_0 = O$ і рівняння Шведова – Бінгама перетворюється в рівняння Ньютона.

Більшість процесів харчової промисловості пов'язана з переробленням дисперсних систем – суспензій, емульсій, пін, гелів, драглів тощо. Реологічні дослідження цих систем дозволяють глибше зрозуміти механізм явищ, що відбуваються під час оброблення харчових матеріалів.

Сировина, яка переробляється на харчових підприємствах, напівфабрикати, готова продукція мають найрізноманітніші структурно – механічні властивості. Властивості харчової сировини і продуктів залежать від багатьох факторів – температури, вологості, механічних дій, транспортування, термінів зберігання, способу одержання тощо.

Реологія дозволяє керувати структурою і якістю продуктів, виникнення добавок, зміною режимів і способів механічного оброблення.

Типи розв'язування задач

Задача 1. Визначити швидкість і напрям електрофорезу колоїдних частинок сферичної форми гідрозолу берлінської блакиті, якщо: ξ - потенціал рівний (0,058 В) при градієнті зовнішнього поля $H = 500 \text{ Вм}^{-1}$; $\varepsilon = 81$,

$$\eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}, \text{ електрична стала } \varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ ф/м}.$$

Розв'язок:

Швидкість руху частинок визначаємо з формули:

$$\xi = K \cdot \frac{\eta \cdot u}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H};$$

де K – коефіцієнт, що враховує форму частинок і їх орієнтацію в електричному

полі. Для частинок сферичної форми $K = 3/2$, а для циліндричної – $f = 1$

$$u = \xi \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}{K \cdot \eta} = \frac{0,058 \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 500}{3/2 \cdot 10^{-3}} = 13859 \cdot 10^{-9} = 1,3859 \cdot 10^{-3} \text{ м/с} \quad (1)$$

Задача 2. Визначити об'ємну швидкість електроосмосу через мембрану водного розчину електроліту з $\chi = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при силі струму $I = 8 \cdot 10^{-5}$, якщо $\xi = 0,057 \text{ В}$.

Розв'язок:

З рівняння електроосмосу

$$\xi = \frac{x\eta V}{\varepsilon\varepsilon_0 I}, \quad (2)$$

визначаємо V :

$$V = \frac{\xi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}{x \cdot \eta}, \quad (3)$$

$$V = \frac{0,057 \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = \frac{326,9 \cdot 10^{-9}}{1,5} = 217,9 \cdot 10^{-9} \approx 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 / \text{с}$$

Задача 3. Електрофорез проводить в посудині з відстанню між електродами 0,5м. Частинки золю переміщуються на $3,8 \cdot 10^{-2}$ м за $1,8 \cdot 10^3$ секунди при різниці потенціалів на електродах 120 В. $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$, $\eta = 10^{-3}$ Па·с, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м. Визначити ξ потенціал частинок золю.

Розв'язок:

Гradient потенціалу $H = \frac{E}{\ell} = \frac{120}{0,5} = 240 \text{ В/м}$. Швидкість електрофорезу при даному gradientі потенціалу дорівнює:

$$u_{\text{ef}} = \frac{S}{\tau} = \frac{3,8 \cdot 10^{-2}}{1,8 \cdot 10^3} = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}, \quad (4)$$

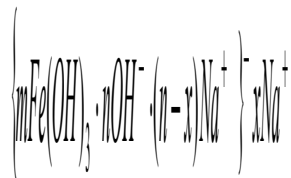
Величину ξ потенціалу розраховуємо за формулою:

$$\xi = \frac{\eta \cdot u_{\text{ef}}}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} = \frac{10^{-3} \cdot 2,1 \cdot 10^{-5}}{8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 81 \cdot 240} = 0,0000122 \cdot 10^4 = 0,122 \text{ В}. \quad (5)$$

Задача 4. Написати формулу міцели гідрозолю $\text{Fe}(\text{OH})_3$, стабілізованого лугом NaOH . Якого з електролітів – Na_2SO_4 чи BaCl_2 , потрібно додати менше, щоб відбулась коагуляція?

Розв'язок:

Потенціалвизначаючими будуть йони OH^- , тоді формула міцели матиме вигляд:



Оскільки гранула заряджена негативно, то коагулюючими йонами будуть Na^+ і Ba^{2+} . Йони Ba^{2+} двохвалентні і у них більша коагулююча здатність. Отже, для коагуляції золю Барій хлориду потрібно додати менше.

Задача 5. Визначити знак заряду частинок деякого золю і порогови коагуляції для трьох електролітів, якщо для коагуляції $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ золю потрібно додати:

$1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ 1Н КСІ;
 $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ 0,01Н Na_2SO_4 ;
 $6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ 0,001Н Na_3PO_4

Розв'язок:

Поріг коагуляції визначаємо за формулою:

$$C_{ПК} = \frac{C_{ел.} \cdot V_{ел.}}{V_{ел.} + V_{золю}}, \quad (6)$$

Для КСІ $C_{ПК} = \frac{2 \cdot 10^{-5} \cdot 1}{2 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-5}} = 0,5 \text{ кг-екв/м}^3$

Для Na_2SO_4 $C_{ПК} = \frac{1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01}{1,2 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-5}} = 0,0037 \text{ кг-екв/м}^3$

Для Na_3PO_4 $C_{ПК} = \frac{6 \cdot 10^{-6} \cdot 0,001}{6 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot 10^{-5}} = 0,00023 \text{ кг-екв/м}^3$

Задача 6. Визначити молекулярну масу каучуку, якщо характеристична в'язкість його розчину в хлороформі $[\eta] = 0,0215$, константи рівняння Марка-Гувінка відповідно рівні: $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 0,567$.

Розв'язок:

Рівняння Марка-Гувінка переводимо в логарифмічну форму і з нього визначаємо M :

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha, \quad (7)$$

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M, \quad (8)$$

$$\lg M = \frac{\lg[\eta] - \lg K}{\alpha} = \frac{\lg 0,0215 - \lg 1,85 \cdot 10^{-5}}{0,567} = 5,4771, \quad (9)$$

$$M = 10^{5,4771} = 300000.$$

Запитання та задачі для самоконтролю

1. Якими способами одержують дисперсні системи?
2. Які є способи очищення золів?
3. Що називають дифузією?
4. Від чого залежить коефіцієнт дифузії?
5. Що називають осмосом?
6. Від чого залежить осмотичний тиск?
7. Що називають дифузійно-седиментаційною рівновагою?
8. Які є механізми утворення ПЕШ?
9. Поясніть будову ПЕШ.
10. Що називають стійкістю дисперсних систем? Які є види стійкості?
11. Який стан називають ізоелектричним?

12. Що називають коагуляцією?
13. Як визначається поріг коагуляції?
14. Від чого залежить коагулююча здатність електролітів?
15. Що називають електрофорезом і електроосмосом?
16. Поясніть досліди Рейса.
17. Що називають опалесценцією?
18. Які системи називають вільнодисперсними і зв'язанодисперсними?
19. Які є типи структур? Охарактеризуйте їх.
20. Що називається тиксотропією?
21. Що називають синерезисом?
22. Що вивчає наука реологія?

Задачі

1. Електрокінетичний потенціал частинок гідрозолу рівний 30 мВ. Прикладена напруга зовнішнього електричного поля рівна 180 В. Відстань між електродами 25 см. Визначити електрофоретичну швидкість частинок золю, враховуючи, що вони мають циліндричну форму. В'язкість води 0,001 Па·с, $\epsilon = 81$.
2. У три колби налито по 200 см³ золю Fe(OH)₃. Щоб викликати коагуляцію золю, в першу колбу налили 9 см³ 1 н розчину KCl, в другу – 28 см³ 0,1 н розчину Na₂SO₄, в третю – 19 см³ 0,001 н розчину Na₃PO₄. Визначити пороги коагуляції кожного електроліту і визначити знак заряду частинок золю.
3. Написати формулу міцели золю BaSO₄, стабілізованого Барій хлоридом. Якого з електролітів Na₂SO₄ чи Ba(NO₃)₂ потрібно додати менше, щоб відбулась коагуляція?
4. Визначити молекулярну масу полімеру, якщо: $[\eta] = 0,038$, $K = 1,67 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 0,482$.

РОЗДІЛ 9. МКРОГЕТЕРОГЕННІ І ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

§ 1. Суспензії

Суспензії – це грубодисперсні системи, які мають рідке дисперсійне середовище і тверду дисперсну фазу з розміром частинок $10^{-3} - 10^{-5}$ см.

Їх одержують диспергуванням нерозчинних твердих речовин у рідкому дисперсійному середовищі заздалегідь одержаного порошку.

Так як частинки дисперсної фази в суспензії більші за колоїдні, то в них майже відсутній броунівський рух, тому:

- вони є кінетично нестійкими;

- їм не властиві явища дифузії та осмосу;
- світло проходить крізь суспензію не викликаючи явища опалесценції, бо його промені не розсіюються частинками дисперсної фази, а заломлюються і відбиваються.

Суспензії схожі до колоїдних розчинів за такими ознаками:

- 1) Агрегатний стан дисперсної фази і дисперсійного середовища в обох випадках однакові.
- 2) Суспензії і золі є нестійкими системами. Вони потребують стабілізації.

Суспензії відрізняються від золів:

- 1) Розмірами частинок дисперсної фази.
- 2) У суспензій відсутній броунівський рух і тому вони кінетично нестійкі.
- 3) Частинки суспензій затримуються фільтром, а колоїдні – лише напівпроникною перегородкою.

Стабілізувати суспензії можна трьома способами:

- 1) Ліосорбцією.
- 2) Вибірною специфічною адсорбцією.
- 3) Введенням стабілізатора (ПАР).

Ліосорбція полягає в поглинанні дисперсною фазою суспензії молекул дисперсійного середовища. Цей спосіб застосовують в тому випадку, коли дисперсна фаза змочується рідиною дисперсійного середовища. Наприклад, крейда у воді, вугілля у бензені.

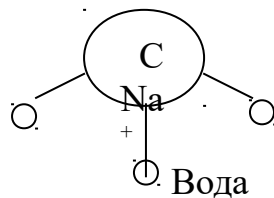
Частинки крейди вкриваються молекулами води, утворюються гідратні оболонки, які захищають частинки від злипання.

Частинки вугілля вкриваються молекулами бензену і утворені сольватні оболонки навколо частинок вугілля підвищують агрегативну стійкість даної суспензії.

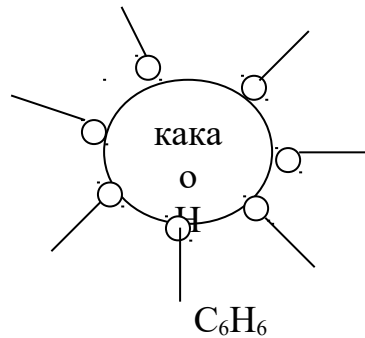
Вибірною специфічною адсорбцією відбувається в тому випадку, коли в дисперсійному середовищі є йони спільні з дисперсною фазою. Тоді згідно з правилом Паннета – Фаянса адсорбуються ті йони, що мають з дисперсною фазою спільні елементи. При цьому міжфазна енергія знижується, поверхня набуває певного заряду і система стає стійкою.

Якщо потрібно стабілізувати суспензію гідрофобної речовини в полярному середовищі, або гідрофільну – в неполярному, то застосовують в якості стабілізатора ПАР. Молекули ПАР оточують своїми неполярними хвостами неполярні частинки дисперсної фази, в результаті цього їх поверхня стає гідрофільною, тобто змочується водою, (мал. 51).





Мал.51. Гідрофілізація поверхні частинок дисперсної фази



Мал.52. Гідрофобізація поверхні частинок дисперсної фази

Відповідно, у другому випадку стабілізації гідрофільних частинок дисперсної фази, молекули ПАР полярними групами повертаються до дисперсної фази, а гідрофобні хвости – до неполярного дисперсійного середовища. Поверхня стає гідрофобізованою і змочується неполярними рідинами, (мал. 52).

Концентровані суспензії або пасти мають структурно – механічні властивості, а саме: міцність, твердість, пружність. До них належать: цементні розчини, фарби, пасти, шоколад.

Застосування суспензій. Суспензії застосовуються у будівництві, при виробництві керамічних виробів, у лакофарбувальній, фармацевтичній та в харчовій промисловості.

§ 2. Емульсії

Емульсії - це вільнодисперсійні системи, які складаються з двох рідин, що не змішуються і одна з яких диспергована у вигляді краплинок в другій рідині.

Ступінь дисперсності в них низчий, ніж в колоїдних системах, тому вони відносяться до грубодисперсних систем. **Емульсії класифікуються** за полярністю дисперсної фази і дисперсійного середовища. Їх поділяють на емульсії **прямі** (М/В) і **обернені**. Однією з рідин є H_2O , а другою може бути будь-яка органічна неполярна речовина (ефір,

бензин, масло і інші). Ці речовини називаються одним словом “масло”. У прямих емульсіях дисперсною фазою є неполярна рідина, а дисперсійне середовище – полярна. В обернених – дисперсна фаза є полярна рідина, а дисперсійне середовище – неполярна.

Також емульсії класифікуються за **концентрацією дисперсної фази**. За цією ознакою емульсії поділяються на три групи:

- 1) Розведені - це емульсії концентрація яких 0,1%. Краплі емульсії правильної форми, однакові, рівномірно розміщені в дисперсійному середовищі.
- 2) Концентровані – 0,1-74%. Краплі мають різні розміри і форми.
- 3) Висококонцентровані – 74%. Краплі дисперсної фази мають неправильну форму. Концентровані емульсії можна різати ножом.

Від концентрації емульсії залежать їх властивості, стійкість і методи стабілізації.

Методи визначення емульсій.

1) Кондуктометричний метод. Питома електропровідність води і її розчинів значно вища за електропровідність нерозчинних в ній органічних речовин. Якщо електропровідність емульсій висока – то це емульсії першого типу (прямі), а якщо низька – то другого типу і їх називають зворотними емульсіями.

2) Флуорисценція. Емульсії “вода в маслі” під дією ультрафіолетового випромінювання можуть набувати видимого в темній камері забарвлення на відмінно від емульсій “масло у воді”.

3) Метод забарвлення. До емульсії додають фарбу, яка розчиняється тільки в одній з рідин. Після обережного перемішування краплини емульсій розглядають під мікроскопом і залежно від того, чи забарвлене дисперсійне середовище чи краплинки дисперсної фази, роблять висновки про тип емульсії.

4) Метод розбавлення. Якщо емульсії легко розбавляються водою, то вода є дисперсійним середовищем і це є емульсія типу М/В, а емульсії В/М добре розбавляється маслом.

5) Метод змочування фільтрувального паперу. Якщо при нанесенні краплі емульсії на фільтрувальний папір відбувається швидке розтікання рідини по поверхні, а в центрі залишається невелика краплина, то це емульсія М/В.

Емульсії I і II роду можуть переходити одна і одну. Це називається **оберненням фаз в емульсіях**. Перевести емульсії з одного виду в інший можна **механічним** або **хімічним** способом. Приклад механічного способу: при

збиванні масла з вершків емульсія М/В переходить у емульсію В/М. Приклад хімічного способу: вводять емульгатор, який стабілізує протилежний тип емульсії. Крім того, перевести емульсії з одного виду в інший можна збільшенням концентрації дисперсної фази, зміною температури або тривалою механічною дією.

Способи одержання емульсій.

1) **Метод диспергування.** Це метод, який полягає в інтенсивному збовтуванні або перемішуванні рідин в присутності вибраного емульгатора. Часто емульсію одержують у спеціальних апаратах, протискуючи рідини крізь сита з дуже маленькими отворами або крізь вузькі щілини, використовуючи доцентрову силу. Стійку емульсію одержують додаючи колоїдні мила, а також за допомогою **ультразвукового** диспергування. Для одержання високодисперсних емульсій застосовують метод **гомогенізації** або **вторинного зменшення** розмірів краплин емульсії. Для цього емульсію протискують крізь невеликі отвори під дуже високим тиском, при цьому ступінь дисперсності може збільшуватися в кілька десятків разів.

2) **Метод конденсації.** Пару речовини пропускають у воду, де вона охолоджується і конденсується. Утворенні частинки масла утворюють дисперсну фазу.

Способи руйнування емульсій.

1) Заміна емульгатора на іншу ПАР, яка не є емульгатором.

2) Механічним впливом: розмішуванням, збовтуванням, заморожуванням, нагріванням або під впливом електричного струму високої напруги.

3) Коагуляція розведених емульсій під впливом електролітів.

Агрегативна стійкість емульсій може бути забезпечена появою зарядів на поверхні крапель за рахунок адсорбції на них певного виду йонів дисперсної фази. Тоді краплі набувають однойменних зарядів і злипатись не будуть. **Емульсії термодинамічно нестійкі** системи, бо вони гетерогенні і з великою питомою поверхнею. Емульсії розшаровуються, у них відбувається процес злиття краплинок дисперсних фаз – **коалесценція**. Стійкість проти коалесценції пов'язана з концентрацією дисперсної фази та ступенем дисперсності. Розбавлені високодисперсні емульсії стійкі. Щоб одержати концентровані стійкі емульсії застосовують **емульгатори**. Це розчинні ПАР, ВМС або порошкоподібні розчини. За природою емульгатори поділяються на **гідрофільні** та **гідрофобні**. Згідно з **правилом Банкродта**: дисперсійним середовищем емульсії буде та рідина, з якою емульгатор

має спорідненість, тобто гідрофільні емульгатори сприяють утворенню емульсій М/В, а гідрофобні – В/М.

Емульсії обох типів одержують в присутності порошків, солей, металів, оксидів, глини. *Якщо емульгатор краще змочується водою, то він стабілізує тип емульсій М/В, а якщо маслом – то В/М.*

Механізм дії стабілізатора полягає в тому, що на краплинках дисперсної фази утворюється структурно-механічний бар'єр, який перешкоджає злипанню частинок.

Колоїдні ПАР добре стабілізують обидва види емульсій. Їх дія залежить від співвідношення полярних гідрофільних ділянок молекул і неполярних вуглеводневих радикалів (*ліпофільних ділянок*) так званого *гідрофільно-пофільного балансу* (ГЛБ). Якщо значення ГЛБ знаходиться в межах від 3 до 6, то такі емульгатори стабілізують емульсію В/М, а якщо 8-20, та емульсії – М/В. Найбільшу емульгуючу дію мають низькомолекулярні ПАР від 12-18 атомів Карбону – це мила. Мила лужних металів стабілізують прямі емульсії, а лужноземельних – обернені емульсії. Емульгатори ПАР знижують міжфазний поверхневий натяг, утворюють навколо частинок захисну оболонку, надають краплинкам однойменного заряду. Стабілізувати емульсії можна і порошками.

Емульсії в харчовій промисловості.

До емульсій відносять ряд важливих продуктів харчування, які містять жир – молоко, вершки, вершкове масло, сметана, майонез. Поширеним харчовим продуктом є маргарин. Він являє собою в основному концентровану емульсію води (молока) в попередньо рафінованому харчовому жирі. Для підвищення харчової цінності хлібобулочних виробів і покращення їх смаку в тісто вводять жири. Жирові емульсії застосовують у випіканні хліба і для змащування форм.

§ 3. Аерозолі

Аерозолями називають дисперсні системи, дисперсною фазою яких можуть бути тверді частинки чи краплинки рідини, а дисперсійним середовищем – газ (повітря).

Аерозолі класифікують за *агрегатним станом дисперсної фази*. Аерозолі з рідкою дисперсною фазою називають *туманами*, з твердими частинками – *димом*. Аерозолі з твердою дисперсною фазою, розміри частинок яких більші, ніж у диму, називають *пиллом*. Цей поділ умовний, так як звичайний дим, який утворюється при згоранні палива, вміщує тверді частинки сажі і золи, а також рідкі краплі продуктів перегонки палива і води.

Тверді частинки диму можуть адсорбувати вологість із атмосферного повітря і в свою чергу, краплі рідини можуть включати в себе тверді частинки. Такі складні дисперсні системи, які включають і дим і туман, часто утворюються в задимленій атмосфері промислових міст.

Як і будь-які дисперсні системи, аерозолі можуть бути утворені двома методами - *конденсаційним* і *диспергаційним*. До конденсаційного методу відноситься виникнення туману при охолодженні насиченої пари. Внаслідок реакції між хлороводнем і аміаком в газовій фазі одержують тверді частинки амонію хлориду, які утворюють в повітрі білий дим.

При *диспергаційних методах* одержання аерозолей тверді або рідкі речовини подрібнюють механічним шляхом, а потім їх частинки розподіляються в газі. Так утворюється борошняний пил в млинах, пил цукрової пудри і порошка какао на кондитерських підприємствах.

Аерозолі класифікуються за:

Розмірами частинок дисперсної фази:

- а) грубодисперсні (10^{-2} - 10^{-4} см);
- б) колоїдні ($5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ см);
- в) аналітичні ($5 \cdot 10^{-7}$ – 10^{-7} см).

За агрегатним станом дисперсної фази:

- а) туман (дисперсна фаза рідка);
- б) пил, дим (дисперсна фаза тверда).

За природою дисперсної фази:

- а) біоаерозолі (дисперсною фазою є мікроби, віруси, пилок, сиропи, насіння рослин, грибів);
- б) радіоаерозолі (дисперсною фазою є радіоактивний пил).

За оптичними властивостями аерозолі мало чим відрізняються від звичайних колоїдних розчинів. Для них також характерне світлорозсіювання. Внаслідок великої різниці в показниках заломлення газового дисперсійного середовища і рідкої чи твердої дисперсної фази, для аерозолей характерне більш інтенсивне світлорозсіювання, і вони не пропускають світло. На цих властивостях аерозолей засноване застосування маскуючих димових завіс.

Дуже низька в'язкість і мала густина газового дисперсійного середовища впливають на характер руху частинок в аерозолях, на їх молекулярно – кінетичні властивості. Достатньо великі частинки аерозолей під впливом сили тяжіння мали б осісти, але завдяки конвекційним потокам повітря вони можуть знаходитись довго в завислому стані, тобто такі аерозолі седиментаційно стійкі.

У частинок аерозолей немає подвійного електричного шару, але в певних умовах вони мають електричний заряд. Заряд частинок аерозолей може з'явитися внаслідок тертя при їх розпиленні або внаслідок адсорбції на поверхні частинок газових йонів, що утворюються під дією космічних променів.

Електризація частинок може бути отримана при одержанні аерозолей методом диспергування. Великі і малі частинки мають заряди протилежних знаків. В аерозолях великих об'ємів, наприклад в хмарах, постійно може проходити розділення частинок по висоті. Більш важкі частинки концентруються в нижній частині об'єму, а більш малі – в верхній. Так, як ці частинки несуть протилежні по знаку заряди, то виникає електричне поле високої напруги. При напрузі поля більшій, ніж 300 В/см, виникає блискавка.

Електричні заряди окремих частинок аерозолей дуже малі, і тому вони не можуть визначати агрегативну стійкість аерозолей. При високій дисперсності і седиментаційній стійкості аерозолі **агрегативно нестійкі**. Для них характерна швидка коагуляція, якщо ці аерозолі полідисперсні і їх частинки протилежно заряджені. Збільшення частинок аерозолей, а саме крапель туману, можливе і при ізотермічній перегонці, при якій малі краплі випаровуються і за рахунок цього збільшується розмір великих крапель.

З усіх дисперсних систем агрегативна стійкість в аерозолів найвища, що пояснюється великою різницею у властивостях між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем. Також у повітрі дуже мало йонів, які б заряджали частинки дисперсної фази.

Характерна властивість аерозолів – вибухонебезпечність. Тому в приміщеннях, де зберігаються порошкоподібні речовини, необхідно дотримуватись правил техніки безпеки і контролювати вміст пилу в повітрі.

Аерозолі мають велике **практичне значення** в різних галузях промисловості і сільського господарства. Дуже широко застосовують аерозолі в сільському господарстві для боротьби з шкідниками. За допомогою аерозолей захищають фруктові сади від заморозків. Дим, який утворюється при згоранні багать, шкодить тепловому випроміненню поверхні землі і утворює теплий клімат в садку.

Аерозолі також використовують в медицині для введення лікарських препаратів через дихальні шляхи безпосередньо в легені, де вони швидко засвоюються і потрапляють в кров.

В теперешній час у зв'язку з посиленням охорони природи велике значення приділяють удосконаленню методів очищення повітря.

Існує багато методів **руйнування аерозолей**, в основі яких лежать такі процеси, як інерційне осадження, фільтрація, електростатичне

осадження і коагуляція. Вибір методу руйнування залежить від виду аерозоля (хімічної природи і розміру його частинок).

§ 4. Порошки

При подрібненні твердого тіла утворюються дисперсні системи, які прийнято називати *порошками*.

Порошки – це грубодисперсні системи, частинки яких мають великі розміри і їх видно візуально. До порошоків відносять: борошно, какао, цукрову пудру.

Характерною особливістю порошоків є їх властивість переходити в псевдозріджений стан. Якщо порошок помістити в склянку з пористим дном, і пропускати через це дно знизу повітря, поступово збільшуючи швидкість, то можна змінити властивості порошку. При малих швидкостях порошок не змінює свого об'єму. При збільшенні швидкості об'єм порошку рівномірно розширюється в результаті того, що частинки починають інтенсивно переміщуватись одна відносно одної. При цьому текучість порошоків збільшується, і вони наближаються за властивостями до рідин.

РОЗДІЛ 10. ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ

§ 1. Загальна характеристика високомолекулярних сполук

Високомолекулярні – це сполуки, відносна молекулярна маса яких становить від десятків тисяч до декількох мільйонів атомних одиниць маси. Вони складаються з великої кількості окремих груп (ланок), які зв'язані між собою хімічними зв'язками. Всі *макромолекули мають ланцюгову будову* тому для них характерні такі властивості, як: *еластичність, здатність утворювати міцні плівки, нитки, набування* та ін. Довжина частини ланцюга в якому здійснюється повне обертання атомів називається *сигментом*. Чим менша довжина сигменту, тим більша гнучкість ланцюга, тобто, довжина сигмента є мірою гнучкості макромолекул. Гнучкість зумовлена тим, що кожен атом ланцюга здійснює лише обертальні коливання відносно сусідніх атомів. Гнучкість зумовлює ряд властивостей полімерів яких не мають низькомолекулярні сполуки.

Наприклад, завдяки гнучкості, ланцюги молекул ДНК, довжина яких дорівнює приблизно 1м, можуть пакуватися і зберігатися в ядрі клітини розміром 10^{-6} м.

Еластичність високомолекулярних сполук пов'язана із здатністю їх молекул до великих деформацій.

Енергія ковалентних зв'язків мономерних ланок ланцюга значно більша за енергію всіх інших взаємодій. Це зумовлює властивість полімерів орієнтуватися під дією навантаження і при цьому зміцнюватись. Тому повздовжня міцність полімерних ниток у попередньому напрямі наближена до властивостей рідин.

Класифікація полімерів.

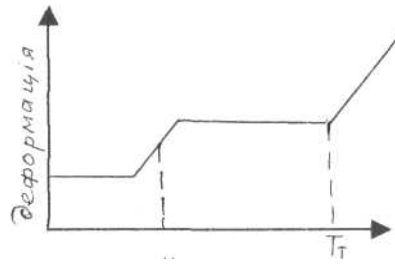
Є три класи ВМС – природні, штучні і синтетичні. Природні – білки, крохмаль, клітковина. Штучні – отримані з природніх полімерів за допомогою хімічної обробки – віскоза, ацетилклітковина. Синтетичні – полімери одержані з низькомолекулярних сполук хімічним синтезом.

§ 2. Агрегатний і фазовий стан полімерів

Полімери можуть бути у двох агрегатних станах: рідкому і твердому (аморфному). Для них неможливий газоподібний стан, бо їх молекули занадто великі і не можуть переходити в газоподібну фазу. В аморфному стані у полімерів спостерігається деяка структурна впорядкованість, вона проявляється в тому, що макромолекули розміщуються не хаотично, а орієнтуються паралельно одна до одної, утворюючи пачки молекул, які складаються з декількох тисяч молекул. Такі агрегати називаються ***надмолекулярними структурами***. В свою чергу ці ланки молекул можуть також розміщуватись впорядковано, утворюючи більш складні просторові структури. Крім фазових станів в полімерів розрізняють ще й ***фізичні стани***. В залежності від температури аморфні полімери можуть існувати в трьох фізичних станах:

- склоподібний;
- високоеластичний;
- в'язкотекучий.

В кожному з них полімери мають різні властивості, в тому числі й механічні. Температура переходу з одного стану в інший визначається за здатністю полімерного матеріалу до якої-небудь деформації під дією постійної напруги при поступовому підвищенні їх температури. Цей метод дослідження полімерів називається ***термомеханічним***, а графічна залежність деформації від температури називається ***термомеханічною кривою*** (мал. 53)



Мал. 53. Залежність зміни деформації полімерів від температури

Перша частина цієї кривої відповідає **склоподібному** стану полімерів. Тут деформація незначна і практично не залежить від температури. Такий стан можливий коли є сили міжмолекулярної взаємодії. Тут неможливе повертання ланок в макромолекулах і переміщення молекул відносно одна одної.

При температурі більшій за температуру T_c – це температура **скловування**, спостерігається різка зміна механічних властивостей.

Частина кривої від температури скловування, до температури текучої T_T відповідає **високоеластичному стану**. Цей стан є характерною ознакою полімерних речовин. В цьому стані полімери здатні до зворотної деформації, тобто вони еластичні. Якщо на полімер, що знаходиться в високоеластичному стані подіяти механічно – то це приведе до зміни конформації скручених молекул. Якщо зняти механічну напругу, то молекули прагнуть повернутися в початковий стан. Ця властивість макромолекул і надає їм еластичності. Прикладом високоеластичного полімеру є каучук. При його розтягуванні або стисненні він легко деформується, а якщо зняти напругу - то повертається в початковий стан.

При температурі вищій температури текучості механічний вплив приводить до необоротної деформації, це пов'язано із збільшенням рухливості окремих ланок макромолекул і зменшенням міжмолекулярних сил. В результаті цього настає можливість переміщення макромолекул відносно одна одної. Такий стан називається **в'язкотекучим**. Властивість твердих тіл необоротно змінювати свої розміри і форму під дією механічних навантажень називається **пластичністю**. У полімерів пластичність появляється при температурах вищих за T_T . Ця властивість пов'язана з взаємним переміщенням гнучких макромолекулярних ланцюгів або пачок. Завдяки високій пластичності полімери переробляють на нитки, труби, різні деталі. Щоб збільшити пластичність полімерів до нього добавляють **пластифікатори**, які проникають між молекули полімеру, розсувають їх, оточують молекулярним шаром і екранують хімічні групи так, що в полімерів

виникають міжмолекулярні зв'язки. В більшості випадків із збільшенням еластичності збільшується пластичність і знижується температура скловування.

Механічна міцність полімерів викликана числом міжмолекулярних зв'язків. Наприклад: при виробництві гуми каучук з пластичного стану переводять в еластичний додаванням Сульфуру від 0,5 до 5 %. При цьому макромолекули каучуку зв'язуються полісульфідними зв'язками у просторову сітку - цей процес називається *вулканізацією*. Отже, *механічні властивості це*: еластичність, міцність, пластичність. Всі вони визначаються характером міжмолекулярних зв'язків. Руйнуючи ці зв'язки можна змінювати властивості полімерних матеріалів в потрібному напрямку.

Складовою частиною пшеничного тіста, що визначає його структуру і механічні властивості є нерозчинний білок, який з водою дає клейковину. Щоб покращити фізичні властивості тіста, в нього вводять харчові поверхнево-активні речовини. Адсорбуючись на пачках білкових макромолекул, молекули ПАР послаблюють міжмолекулярні зв'язки в клейковині і збільшують пластичність тіста. В даному випадку ПАР є *пластифікаторами*.

§ 3. Набрякання і розчинення ВМС

Важливою характеристикою полімерів є їх здатність до набрякання. Набрякання є першою стадією розчинення ВМС. Процес розчинення ВМС відбувається довільно протягом тривалого часу. *Набрякання* – це довільний процес проникнення молекул розчинника між молекулами ВМС і при цьому об'єм і маса ВМС значно збільшується. Набрякання здійснюється за рахунок великої різниці між розмірами молекул ВМС та розчинника, і від різниці швидкостей їх дифузії.

На першій стадії набрякання відбувається одностороння дифузія молекул розчинника у полімер, бо молекули розчинника малі і дуже рухливі. Проникаючи всередину полімеру, вони збільшують його масу і об'єм. Якщо полімер і розчинник близькі за природою, то молекули розчинника порушують взаємодію спочатку окремих ланок макромолекул, а потім і цілих полімерних ланцюгів. Якщо молекули розчинника енергетично взаємодіють з молекулами ВМС (желатин у воді), то механізм набрякання ускладнюється. При цьому полярні молекули води, які переходять в полярну групу ВМС, утворюють первинні гідратні оболонки. Цю гідратну воду і називають *зв'язаною*. Процес проникнення молекул розчинника в полімер приводить до того, що при набряканні об'єм полімеру збільшується, а об'єм всієї системи

зменшується. Це явище називається **контракцією**. Контракція при набряканні полімеру пояснюється орієнтацією молекул розчинника, що сприяє ущільненню системи, при цьому відбувається виділення теплоти і відповідно зменшення внутрішньої енергії. На першій стадії набрякання полярного полімеру в полярному розчиннику утворюються гідратні, або сольватні оболонки, ентропія система не змінюється або трохи зменшується.

На другій стадії набрякання внутрішня енергія не змінюється, а ентропія зростає. Так, як розчинення полімерів відбувається завдяки росту ентропії, то її стійкість пояснюється ентропійним фактором.

Розрізняють два види набрякання:

- 1) Обмежене.
- 2) Необмежене.

Обмежене – супроводжується збільшенням об'єму і маси полімеру до певної межі. Так набрякає желатин у холодній воді і при цьому утворюється золь.

Необмежене набрякання супроводжується повним розчиненням полімеру, внаслідок чого утворюється розчин полімеру в розчиннику.

Розрізняють дві стадії набрякання:

1) Сольватаційна.

Вона відбувається швидко, з виділенням теплоти. Під час цієї стадії відбувається вибіркова сольватація розчинником окремих груп макромолекул полімеру. Якщо переважають неполярні групи, то полімер добре сольватується в неполярних розчинниках (набрякає) і навпаки.

2) Осмотична.

На цій стадії йде одностороння дифузія розчинника в полімер. Розчинник рівномірно розподіляється по всьому об'єму полімеру. Стадія відбувається повільно і без виділення тепла.

§ 4. Тиск і ступінь набрякання

Якщо вихідну масу полімеру помістити в щільнозакриту посудину з поруватим дном, то під час дифузії молекул розчинника всередині молекул полімеру і збільшення його об'єму в системі, виникатиме тиск, який називається **тиском набрякання**. Він буде найбільший при поглинанні полімерів в першій порції розчинника (3-5%), потім тиск набрякання зменшується і при досягненні рівноваги між полімером і розчинником падає до нуля. Тиск набрякання визначається за формулою:

$$P_H = K \cdot c^n, \quad (10.1)$$

де C - концентрація сухої ВМС в 1 м^3 системи, яка утворилась;

K і n - константи.

Кількісною характеристикою набрякання є ступінь набрякання α :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (10.2)$$

де m_0 – маса ВМС до набрякання; m – маса ВМС після набрякання.

α можна визначити тільки для полімерів, які набрякають обмежено.

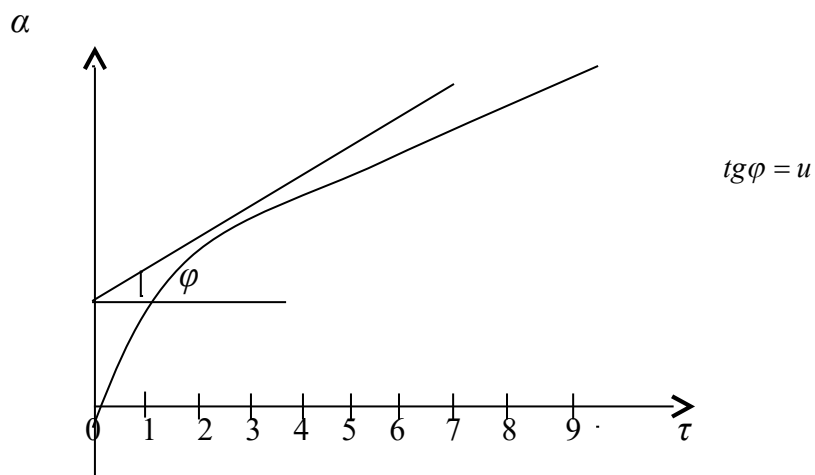
Під **швидкістю набрякання** розуміють зміну маси або об'єму полімеру за одиницю часу.

Рівняння кінетики набрякання:

$$K = \frac{1}{T} \ln \frac{\alpha_m}{\alpha_m - \alpha_\tau}, \quad (10.3)$$

де K - константа швидкості набрякання.

За експериментальними даними набрякання полімеру будують криву набрякання в координатах $\alpha = f(\tau)$. До кривої проводять дотичні і визначають tg кута її нахилу в певних точках (мал. 54). Тангенс кута нахилу дотичної до кривої набрякання відповідає швидкості набрякання полімеру в даний момент часу.



Мал. 54. Залежність ступеня набрякання від часу

На набрякання полімерів впливає тиск і температура. Якщо полімер набрякає із виділенням теплоти, то ступінь набрякання з підвищенням температури зменшується. Тиск впливає на набрякання за принципом Ле-Шательє. Загальний об'єм системи (полімер + розчинник) при набряканні зменшується, тому з підвищенням тиску α зростає.

Вплив рН на набрякання полімерів найкраще досліджено для амінокислот і білків. Заряд білка залежить від співвідношення в його молекулах амінних і карбоксильних груп, а також від рН середовища.

Значення рН в розчині білка, при якому білок стає електронейтральним, називають **ізоелектричною точкою білка**. При зміщенні рН від ізоелектричної точки однойменно заряджені групи відштовхуються і молекула видовжується. В ізоелектричній точці набрякання мінімальне і зміна рН в кислий або лужний бік від неї призводить до зростання α . Для желатину ізоелектрична точка при рН = 4,7; для яєчного білка при рН = 4,8. В ізоелектричному стані білок згортається в клубок. Білки відносяться до високомолекулярних електролітів.

Вплив електролітів полягає в тому, що аніони нейтральних солей діють на структуру розчинника – воду. Аніони CNS^- , J^- , Br^- , NO_3^- руйнують структуру води і сприяють набряканню. В той час, як аніони SO_4^{2-} , CH_3COO^- , Cl^- наближають структуру води до структури льоду, і затримують набрякання. Йон хлору займає нейтральне положення і не впливає на набухання.

Стійкість розчинів полімерів можна порушити шляхом погіршення їх розчинності, додаючи електроліти або розчинники, які погано розчиняють даний полімер, а також змінюючи температуру. Але найчастіше застосовують електроліти. При цьому спостерігається перетворення гомогенної системи в гетерогенну, виділення ВМС з розчинів. Цей процес зворотний і після видалення з осаду полімеру електроліту, полімер знову може розчинитись. Виділення полімеру з розчину називається **висолюванням**. Висолювання водних розчинів викликано тим, що йони доданих електролітів гідратуючись, забирають воду з молекул полімерів. Чим більше води потрібно для гідратації йону, тим менше води залишається для гідратації ВМС і тим краще відбувається висолювання. Основне значення в висолюванні відіграють аніони. За здатністю впливати на набрякання йони розміщують у **ліотропні ряди (ряди Гофмейстера)**:

Йони CNS^- , J^- , Br^- , NO_3^- - сприяють набряканню.

Йони SO_4^{2-} , CH_3COO^- - затримують набрякання.

Cl^- - займає нейтральне положення і не впливає на ступінь набрякання.

Перші члени ліотропних рядів мають підвищену висолуючу дію.

В розчинах ВМС при зміні температури і рН, спостерігається коацервація – це своєрідна форма коагуляції розчинів ВМС. Вона відрізняється від висолювання тим, що речовина дисперсної фази не відділяється від розчинника, а зберігається в дрібненьких краплинках, які між собою з'єднуються в більші. Цей процес закінчується розшаруванням системи на два рідких шари:

1. Розчини ВМС в розчиннику.

2. Розчин розчинника в ВМС.

Шар, який вміщує всю або майже всю ВМС називається *коацервантом*.

§ 5. Драгли

Драгли – це полікомпонентні не текучі системи, які містять високомолекулярну сполуку і низькомолекулярний розчинник (НМР). Їх можна розглядати, як розчин полімеру в НМР, який втратив текучість або як сильно набухлий полімер, який поглинув велику кількість рідини, але все таки не набуває текучості. Відсутність текучості — це основна характеристика, властива драглям. При наявності великої кількості розчинника в них утворюється з макромолекул полімеру, які міцно зв'язані між собою, просторова сітчаста структура. Ці зв'язки мають різну природу. В пустотах між макромолекулами існує НМР.

Є *два способи утворення драглів*. Їх можна одержати при обмеженому набуханні полімеру в НМР. При цьому розчин полімеру перетворюється в драгли. Основною умовою цього є обмежена розчинність полімеру в розчиннику. Всі фактори, які визначають розчинність полімерів, впливають на процес *драглеутворення*. До таких факторів відносять: зниження температури розчину та введення в розчин різних добавок, які зменшують розчинність полімеру. Процес драглеутворення починається при певній *критичній концентрації* розчину полімеру, яка є характерною для конкретної системи полімер - розчинник. При концентрації нижчій критичної драгли не утворюються. Зниження температури сприяє виникненню міжмолекулярної взаємодії внаслідок зниження розчинності полімеру і зменшення кінетичної енергії його молекул. Перехід розчину полімеру в драгли при охолодженні відбувається безперервно і не характеризується певною температурою. Розчинність полімеру можна зменшити введенням певних добавок, які знижують розчинну здатність розчинника. Впливає також рН розчину. Найбільш ефективно драглеутворення відбувається при значеннях рН близьких до *ізоелектричної точки*.

Електропровідність драглів мало відрізняється від електропровідності розчину з якого він одержаний.

Такі механічні властивості драглів, як еластичність і пружність, залежать від концентрації. Чим більша концентрація, тим більша ймовірність виникнення міжмолекулярних зв'язків і тим кращі механічні властивості.

Деякі драгли мають *тиксотронні* властивості. У драглів високомолекулярних сполук часто зустрічається явище синерезису. *Синерезис* – це відокремлення від драглів води, що приводить до зменшення

розмірів драглів. Здатність до синерезису залежить від способу одержання драглів. Якщо драгли утворились в результаті набухання полімерів, то синерезис практично не спостерігається. А драгли, утворені охолодженням розчинів полімерів, майже завжди підлягають синерезису.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Абсорбція

Адсорбція

Активації енергія

Активність йонів

Активований комплекс

Аморфний стан речовини

Анод

Анодні процеси

Баритова вода

Барій

- хлорид

Ван- дер- Ваальса сили

Високомолекулярні сполуки

Вода

- баритова

- будова

- важка

- вапняна

- кристалізаційна

- твердість

Водень

Газ (и)

- мольний об'єм

- парціальний тиск

Газова стала

Гальванічні елементи

Гетерогенні реакції

- система

Гідроліз

Гомогенні реакції

- системи

Дейтерій
Диполь
Дисперсійне середовище
Дисперсна фаза
Дисперсні системи
Дифузія

Ебуліоскопічна стала
Еквівалент
Екзотермічні реакції
Електрод (и)

- водневий
- каломельний
- скляний

Електродні потенціали
Електрокінетичний потенціал
Електроліз
Електроліти

- сильні
- слабкі

Електролітична дисоціація
Електронегативність
Електрорушійна сила
Ендотермічні реакції
Енергія

- активації
- вільна
- внутрішня
- Гіббса
- іонізації

Ентальпія
Ентропія

Закон (и)

- Авогадро
- Бойля-Маріотта
- Вант-Гоффа
- Гей-Люссака
- Гесса
- діючих мас
- еквівалентів
- електролізу
- Рауля

- розбавляння (Оствальда)
Зв'язок хімічний

Ізотонічний коефіцієнт

Ізотерма

Індикатори

Йони

Йонний добуток води

Йонно-молекулярні рівняння

Каталіз

Каталізатор

Катіони

Катод

Катодні процеси

Кінетика хімічна

Коагуляція

Коефіцієнт

- активності
- ізотонічний
- температурний швидкості реакції

Колоїдні

- системи
- частинки

Константа

- дисоціації
- хімічної рівноваги
- швидкості реакції

Концентрація

- вплив на швидкість реакцій
- рівноважна
- розчинів

Кріоскопічна стала

Ланцюгові реакції

Луѓи

Метал (и)

- електродні потенціали
- лужні
- лужноземельні
- ряд напруг

Молекула (и)
Молекулярна маса відносна
Моль
Мольна частка
Мольний об'єм
Молярність
Молярність

Натр їдкий

Натрій

- гідрокарбонат
- гідроксид
- карбонат
- нітрат
- оксид
- сульфат
- тіосульфат
- хлорид

Нормальність розчинів

Обмінна адсорбція

Окиснення

Окиснювально-відновні реакції

Осмо́с

Осмотичний тиск

Основи

Парціальний тиск

Періодична система елементів

Подвійний електричний шар

Розчин (и)

- електролітів
- замерзання
- кипіння
- концентрація
- насичені
- осмотичний тиск
- перенасичені
- тиск пари

Седиментація

Ступінь дисоціації

Твердість води
Тепловий ефект реакції
- розчинення
Теплота згоряння
- розчинення
- утворення
Термохімія
Тиск газу парціальний
- осмотичний
- пари розчинів

Фаза
- дисперсна
Фарадей

Хімічні джерела електричної енергії
Хімічні реакції
- гетерогенні
- гомогенні
- екзотермічні
- ендотермічні
- каталітичні
- ланцюгові
- необоротні
- оборотні
- тепловий ефект швидкість
Хлоридна кислота
Хроматографічна адсорбція

Цинк
- гідроксид

Число Авогадро

Щ

Ядерні реакції

Рекомендована література:

1. Білий О.В. Фізична хімія. — Київ: ЦУГ, 2002. — 364 с

2. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: «Химия». 1975. — 545 с.
3. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія: Підручник. — Ужгород: ВАТ «Патент», 2006. — 496 с
4. Дібрівний В.М., Сергеев В.В., Ван-Чин-Сян Ю.Я. Курс колоїдної хімії (Поверхневі явища та дисперсні системи): Навчальний посібник. — Львів: «Інтелект — Захід», 2008. — 160 с.
5. Прохацька Г.І., Ямборак Р.С., Роговик Л.Й. Неорганічна та аналітична хімія.- К-П., 2017.
6. Несмеянов А.Н., Несмеянов А.А. Начала органической химии.— М.:Высшая школа, 1977.
7. Роговик Л.Й. Сліпченко О.К, Ямборак Р.С. Завдання для лабораторних робіт з органічної хімії.— К-П., 1992.
8. Роговик Л.Й., Коваль Т.В., Ямборак Р.С., Овчарук О.В., Прохацька Г.І. Аналітичне оцінювання компонентів біосфери. Лабораторний практикум. - К-П., 2017.
9. Роговик Л.Й. Ямборак Р.С. Вертелецька Н.І. Завдання для індивідуальної роботи.— К-П., 1985.
10. Ямборак Р.С., Прохацька Г.І., Філіпенко Т.А. - Хімія. Навчальний посібник. - К-П., 2014.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	1
ВСТУП.....	2
Історичні етапи розвитку фізичної хімії.....	2
Предмет та значення фізичної хімії.....	3
РОЗДІЛ 1. АГРЕГАТНІ СТАНИ РЕЧОВИН.....	4
§ 1. Загальна характеристика основних агрегатних станів.....	4
§ 2. Газоподібний стан.....	5
§ 3. Рідкий стан.....	6
§ 4. В'язкість рідин.....	9
§ 5. Твердий стан.....	11
Запитання і задачі для повторення та закріплення знань.....	13
РОЗДІЛ 2. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА.....	14
§ 1. Основні положення термодинаміки.....	14
§ 2. Перший закон термодинаміки.....	17
§ 3. Рівняння першого закону термодинаміки при різних процесах.....	18
§ 4. Теплові ефекти хімічних реакцій. Закони термохімії.....	19
§ 5. Теплоємність. Залежність теплових.....	21
ефектів хімічних реакцій від температури.....	21
§ 6. Другий закон термодинаміки.....	22
§ 7. Ентропія. Термодинамічні потенціали.....	24
§ 8. Хімічний потенціал.....	26
§ 9. Розрахунок термодинамічних потенціалів і константи рівноваги.....	26
§ 10. Третій закон термодинаміки.....	27
Приклади розв'язків задач.....	27
Запитання і задачі для повторення та закріплення знань.....	29
РОЗДІЛ 3. РОЗЧИНИ.....	31
§ 1. Фазові переходи. Рівновага в гетерогенних.....	31
однокомпонентних системах.....	31
§ 2. Діаграма стану однокомпонентної системи (води).....	33
§ 3. Вода та її властивості.....	34
§ 4. Розчини, їх загальна характеристика.....	36
§ 5. Сучасні уявлення про природу утворення розчинів.....	39
§ 6. Розчини газів у рідинах.....	40
§ 7. Взаємна розчинність рідин.....	41
§ 8. Дифузія. Швидкість дифузії.....	42
§ 8. Осмос. Осмотичний тиск.....	43

§ 9. Ізотонічні розчини.....	45
§ 10. Тиск насиченої пари над розчином. Закон Рауля.....	47
§ 11. Кипіння та замерзання розчинів.....	48
§ 12. Тиск пари над розчином необмежено змішуваних рідин.....	50
§ 13. Закони Коновалова.....	52
Приклади розв'язків задач.....	55
Запитання і задачі для повторення та закріплення знань.....	56
РОЗДІЛ 4. ХІМІЧНА КІНЕТИКА І КАТАЛІЗ.....	57
§ 1. Швидкість хімічних реакцій. Фактори, що впливають на швидкість енергії активації.....	57
§ 2. Складні реакції. Ланцюгові реакції.....	60
§ 3. Фотохімічні реакції. Закон еквівалентності Ейнштейна.....	62
Закон Гротгуса.....	62
§4. Хімічна дія випромінювання високих енергій.....	63
Радіоліз води.....	63
§5. Каталіз і його види.....	63
Типи розв'язків задач.....	68
РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОХІМІЯ.....	72
§ 1. Властивості розчинів електролітів.....	72
§ 2. Електропровідність розчинів електролітів.....	74
§ 3. Залежність κ і λ від концентрації електроліту.....	75
§ 4. Закон Ф. Кольрауша.....	76
§ 5. Рухомість йонів H^+ і OH^-	77
§ 6. Практичне застосування електропровідності.....	77
§ 7. Електродні потенціали і електрорушійні сили.....	78
§ 8. Гальванічні елементи. Електрорушійна сила.....	80
Концентраційний гальванічний елемент.....	81
Запитання і задачі для самоперевірки.....	85
ВСТУП.....	87
РОЗДІЛ 6.....	88
ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ.....	88
§ 1. Загальна характеристика дисперсних систем.....	88
§ 2. Класифікація дисперсних систем.....	89
РОЗДІЛ 7.....	90
ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА. АДСОРБЦІЯ.....	90
§ 1. Адсорбція та її види.....	90
§ 2. Адсорбція на межі тверде тіло – газ.....	93
§ 3. Адсорбція на межі рідина – газ.....	96

§ 4. Поверхнево – активні речовини (ПАР).....	98
Їх властивості. Значення.....	98
§ 5. Адсорбція на межі двох незмінних рідин.....	103
§ 6. Адсорбція на межі тверде тіло – розчин.....	104
§ 7. Адсорбція електролітів.....	107
§ 8. Хроматографічний аналіз.....	111
Типи розв’язування задач.....	111
Запитання та задачі для самоконтролю.....	114
РОЗДІЛ 8.....	115
ФІЗИКО – ХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ.....	115
§ 1. Методи одержання колоїднодисперсних систем та їх очищення.....	115
§ 2. Молекулярно – кінетичні властивості колоїдних систем.....	118
§ 3. Електричні властивості дисперсних систем.....	121
Будова подвійного електричного шару та причини його виникнення.....	121
§ 4. Будова міцели гідрозолу.....	123
§ 5. Стійкість дисперсних систем.....	124
§ 6. Коагуляція золів.....	125
§ 7. Електрокінетичні явища. Досліди Рейса.....	127
§ 8. Оптичні властивості дисперсних систем.....	129
§ 9. Структуроутворення в дисперсних системах.....	132
Типи розв’язування задач.....	136
Запитання та задачі для самоконтролю.....	138
РОЗДІЛ 9.....	139
МКРОГЕТЕРОГЕННІ І ГРУБОДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ.....	139
§ 1. Суспензії.....	139
§ 2. Емульсії.....	141
§ 3. Аерозолі.....	144
§ 4. Порошки.....	146
РОЗДІЛ 10.....	146
ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНІ СПОЛУКИ.....	146
§ 1. Загальна характеристика високомолекулярних сполук.....	146
§ 2. Агрегатний і фазовий стан полімерів.....	147
§ 3. Набрякання і розчинення ВМС.....	149
§ 4. Тиск і ступінь набрякання.....	150
§ 5. Драглі.....	152