



Національний університет
водного господарства
та природокористування

Міністерство освіти і науки України
Національний університет водного господарства та
природокористування

**М.В. Яцков, Н.М. Буденкова,
О.І. Мисіна**



ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

Рівне - 2016



Національний університет
водного господарства
та природокористування

УДК 544+544.77(075.8)

ББК 24.5+24.6я7

Я92

*Рекомендовано Вченою радою Національного університету водного господарства та природокористування.
(Протокол № 6 від 22 червня 2016 р.)*

Рецензенти:

Клименко О.М., доктор сільськогосподарських наук, професор, професор Національного університету водного господарства та природокористування (м. Рівне), Заслужений діяч науки і техніки України;

Дворкін Л.Й., доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології будівельних виробів і матеріалознавства Національного університету водного господарства та природокористування (м. Рівне), Заслужений діяч науки і техніки України;

Колупасв Б.С., доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики Рівненського державного гуманітарного університету, Заслужений працівник народної освіти України.

Яцков М.В., Буденкова Н.М., Мисіна О.І.

Я92 Фізична та колоїдна хімія. Навч. посібник. – Рівне : НУВГП, 2016. – 164 с.

ISBN 978-966-327-333-4

Навчальний посібник «Фізична та колоїдна хімія» написано відповідно до робочої програми з дисципліни. Він містить вказівки щодо вивчення окремих тем, питання для самоконтролю, список рекомендованої літератури, що може бути корисним при самостійному вивченні курсу.

Посібник розроблено на основі сучасної хімічної літератури, ілюстровано схемами, таблицями, рисунками, діаграмами, рівняннями реакцій. У посібнику також вміщено приклади розв'язування типових задач з детальним їх поясненням.

Посібник призначений для студентів університетів та коледжів за спеціальностями 101 «Екологія», 201 «Агрономія» та 207 «Водні біоресурси та аквакультура». Він також буде корисним інженерам, аспірантам, науковим працівникам, фахівцям агрохімічного та екологічного профілю.

УДК 544+544.77(075.8)

ББК 24.5+24.6я7

ISBN 978-966-327-333-4

© Яцков М.В., Буденкова Н.М.,
Мисіна О.І., 2016

© Національний університет
водного господарства та
природокористування, 2016



З М І С Т

Стор.

ПЕРЕДМОВА	3
РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ	4
1. Хімічна термодинаміка. Основні поняття. I-ий закон термодинаміки.....	4
Питання для самоконтролю	9
2. Термохімія. Закон Гесса та його застосування.....	10
Питання для самоконтролю	14
3. II-ий закон термодинаміки. Напрямок перебігу хімічних процесів.....	15
Питання для самоконтролю	20
4. Хімічна кінетика.....	21
Питання для самоконтролю	41
5. Хімічна рівновага.....	42
Питання для самоконтролю	50
6. Розчини. Термодинаміка розчинів.....	51
Питання для самоконтролю	64
7. Фазові рівноваги.....	65
Питання для самоконтролю	77
8. Фізико-хімічний та термічний аналіз. Діаграма стану двокомпонентної системи.....	77
Питання для самоконтролю	84
РОЗДІЛ II. ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ	85
9. Фізико-хімія поверхневих явищ. Адсорбція.....	85
Питання для самоконтролю	103
10. Фізико-хімія дисперсних систем.....	104
Питання для самоконтролю	140
11. Мікрогетерогенні дисперсні системи.....	141
Питання для самоконтролю	150
12. Розчини високомолекулярних сполук (ліофільні системи).....	151
Питання для самоконтролю	162
ЛІТЕРАТУРА	163



ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник «Фізична та колоїдна хімія» призначений для студентів за спеціальностями 101 «Екологія», 201 «Агрономія» та 207 «Водні біоресурси та аквакультура» денної та заочної форм навчання.

Головне завдання вивчення фізичної та колоїдної хімії для фахівців в агрохімічній та екологічній галузях полягає в дослідженні законів перебігу хімічних процесів, використанні їх для прогнозування техноекоекологічних процесів залежно від часу і встановлення меж, до яких за даних умов процеси можуть бути реалізовані. Мета даного посібника – познайомити студентів, які мають достатні знання з фізики і хімії, зі способами якісної оцінки дисперсних систем і колоїдно-хімічних процесів в дисперсних системах.

Теоретичний матеріал викладений у доступній формі, лаконічно і у логічній послідовності. Посібник розроблено на основі сучасної хімічної літератури, ілюстровано схемами, таблицями, рисунками, діаграмами, рівняннями реакцій. До кожної теми посібника подані питання для самоконтролю знань.

Автори з врахуванням багаторічного досвіду викладання цієї дисципліни прагнуть в доступній формі коротко викласти теоретичні положення фізичної та колоїдної хімії у відповідності з діючою навчальною програмою. Теоретичний матеріал ілюструється прикладами розв'язання типових задач. Практичні завдання професійно спрямовані.

Навчальний посібник може бути корисним студентам-екологам, агрохімікам, аспірантам, науковим працівникам, фахівцям, зайнятим в різних галузях промисловості та сільського господарства.



РОЗДІЛ I. ОСНОВИ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ. I-ий ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ

Фізична хімія – наука, яка вивчає закономірності перебігу хімічних процесів і фізичні явища, що їх супроводжують, широко використовуючи при цьому теоретичні та експериментальні методи фізики і хімії.

Хімічна термодинаміка розглядає перетворення енергії в хімічних процесах та енергетичні характеристики речовин. Вона дає змогу передбачити ймовірність, напрямок та межі перебігу хімічних реакцій, умови хімічної рівноваги, визначати тепловий ефект хімічної реакції, енергію утворення зв'язків, енергетичну цінність речовин тощо.

Термодинаміка вивчає такі питання:

- перехід енергії з одного виду в інший;
- енергетичні ефекти, що супроводжують фізико-хімічні перетворення;
- можливість та напрям перебігу довільних процесів.

Основні поняття та визначення

Термодинамічна система – сукупність тіл, здатних обмінюватись енергією та речовиною. Термодинамічна система має межі, які відділяють її від оточуючого середовища і ці межі називаються **поверхнею поділу**.

Ізольована система – система, яка не обмінюється з іншими системами а ні речовиною, а ні енергією.

Закрита система – система, яка обмінюється з оточуючим середовищем тільки енергією.

Відкрита система – система, яка обмінюється з оточуючим середовищем речовиною та енергією.

Гомогенна система – система, всередині якої відсутні поверхні поділу, що відокремлюють одну від одної частини системи, які ризняться за хімічним складом та термодинамічними властивостями (приклад – повітря).



Гетерогенна система – система, окремі частини якої мають чітку поверхню поділу. Однорідну частину гетерогенної системи, що має однакові фізичні властивості, називають **фазою**.

Термодинамічний стан системи – сукупність фізичних та хімічних властивостей системи.

Параметри стану – фізичні та хімічні властивості системи, що характеризують її стан. Базові параметри: тиск p , об'єм V , термодинамічна температура T , внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S .

Внутрішні параметри – параметри, які визначають розміри та положення тіл, що належать до системи.

Зовнішні параметри – параметри, які визначаються розмірами та положенням тіл, що не належать до даної системи.

Інтенсивні параметри – параметри, які не залежать від маси (температура T , молярні теплоємності: c_p і c_v , тиск p , хімічний потенціал μ).

Екстенсивні параметри – параметри, які залежать від маси (внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , об'єм V , енергія Гіббса G , енергія Гельмгольца F).

Термодинамічний процес – процес, який характеризується зміною хоча б одного з параметрів системи.

Стан рівноваги – такий стан системи, який характеризується незмінністю за часом усіх параметрів процесу.

Рівноважний процес – нескінченно повільний процес, в ході якого система проходить через низку нескінченно близьких один до одного станів рівноваги. При цьому всі параметри змінюються дуже повільно; система постійно знаходиться у стані рівноваги і всі її частини мають однакові значення p і T .

Ізотермічний процес – процес, який відбувається за сталої температури.

Ізобарний процес – процес, який відбувається за сталого тиску.

Ізохорний процес – процес, який відбувається за сталого об'єму.

Адіабатичний процес – процес, який проходить без обміну теплотою з оточуючим середовищем ($Q = const$).



Довільний процес – процес, для реалізації якого не потрібна енергія ззовні.

Функція стану – параметр стану системи, який визначається тільки початковим та кінцевим станами і не залежить від шляху проходження процесу.

Внутрішня енергія – функція стану системи, сукупність усіх видів енергії руху і взаємодії частинок, що входять до складу системи, дорівнює тепловому ефекту ізохорного процесу:

$$\Delta U = Q_v.$$

Ентальпія – функція стану системи – повний запас енергії працюючої системи, дорівнює тепловому ефекту ізобарного процесу: $\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V = Q_p$.

Система, що складається з рідини і пари (наприклад, вода і її пара, розчин і пара над ним), а також система, що містить рідину і тверду речовину (наприклад, рідка вода і крига, насичений розчин з осадом на дні) є **двофазною гетерогенною системою**.

Система, що складається з криги, рідкої води і її пари, є прикладом **трифазної системи**.

Температура за термодинамічною і міжнародною практичною шкалою може бути виражена у Кельвінах або в градусах Цельсія. Співвідношення між ними виражається рівнянням: $T = t + 273,15$.

Тиск газу в СІ виражають в ньютонках на м² (н/м²). Об'єм у хімії виражають в літрах: $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Будь-яка система може вступати в енергообмін з навколишнім середовищем. Існує чимало форм енергообміну. У термодинаміці їх класифікують на роботу A і теплоту Q .

Роботою називається форма передавання енергії, коли процес відбувається під впливом сили, скерованої від джерела роботи до її приймача і супроводжується зміною руху взаємодіючих тіл.

Наприклад, газ, об'єм якого, долаючи сталий тиск оточуючих його тіл (поршня, атмосфери тощо), збільшується на $\Delta V = V_2 - V_1$, здійснює над цими тілами роботу A , що дорівнює:

$$A = p(V_2 - V_1) = p \cdot \Delta V. \quad (1.1)$$



Роботі надається позитивний знак, якщо вона здійснюється системою над навколишнім середовищем, і негативний, якщо вона здійснюється навколишнім середовищем над системою.

Теплотою називається передавання енергії, що відбувається під дією різниці температур взаємодіючих тіл.

Теплота передається від більш нагрітого тіла (джерела теплоти) до менш нагрітого тіла (приймача теплоти).

Теплоті надається позитивний знак, якщо вона передається навколишнім середовищем системі, і негативний знак, якщо вона віддається системою навколишньому середовищу.

Якщо у результаті передачі теплоти відбувається зміна температури системи на ΔT , то

$$Q = c \cdot \Delta T, \quad (1.2)$$

де c – **теплоємність**, що є теплотою процесу, в результаті якого температура системи змінюється на 1К.

І закон термодинаміки

І закон термодинаміки – загальний закон збереження енергії стосовно термодинамічних систем.

Вічний двигун першого роду неможливий, тобто неможливо створити таку машину, яка здійснювала б роботу без витрат енергії. Цей наслідок витікає з закону збереження енергії.

Виходячи з закону збереження енергії, перший закон термодинаміки може мати ще такі формулювання:

- внутрішня енергія ізольованої системи є величиною сталою;
- енергія в природі не зникає і не виникає знову, а лише переходить з одного виду в інший;
- при всіляких взаємних перетвореннях різних видів енергії, перехід від одного виду енергії у другий здійснюється в строго еквівалентних кількостях.

Під **внутрішньою енергією** U розуміють загальний запас енергії системи, куди входять усі види енергії: енергія коливального руху атомів всередині молекул, енергія обертання електронів навколо ядра атома, енергія атомних ядер тощо.

Абсолютні значення внутрішньої енергії невідомі, але важливо знати її зміну. Термодинамічні функції, значення яких



залежать лише від стану системи, називаються **функціями стану**. Їх зміна в будь-якому процесі залежить тільки від початкового та кінцевого станів системи й не залежить від шляху переходу.

Внутрішня енергія є функцією стану, зміна її у процесі визначається кінцевим станом U_2 і початковим U_1 : $\Delta U = U_2 - U_1$.

Зміна внутрішньої енергії системи дорівнює різниці між теплотою Q , яку отримала система ззовні, і роботою A , яку виконала система проти зовнішніх сил:

$$\Delta U = Q - A. \quad (1.3)$$

Застосування I закону термодинаміки до хімічних процесів

I закон термодинаміки дає можливість оцінити теплові ефекти різних хімічних перетворень. Якщо єдиним видом роботи є робота розширення, то рівняння I закону термодинаміки має вигляд:

$$\Delta U = Q - p\Delta V. \quad (1.4)$$

Для хімічних процесів **тепловим ефектом** хімічної реакції є теплота, яка поглинається або виділяється при необоротному протіканні хімічних процесів за сталої температури.

Для **ізохорно-ізотермічного** процесу $V = const$, $T = const$ з рівняння (1.4) тепловий ефект:

$$Q_V = \Delta U + p\Delta V. \quad (1.5)$$

Оскільки в ізохорному процесі $A = 0$, то $Q_V = \Delta U$.

Таким чином, при ізохорно-ізотермічному процесі тепловий ефект дорівнює зміні внутрішньої енергії системи.

Для **ізобарно-ізотермічного процесу** $p = const$, $T = const$ з рівняння (1.4) $Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$.

Якщо позначити $U + pV = H$, то будемо мати

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (1.6)$$

де H – **ентальпія** або **теплоємність системи**. Подібно до внутрішньої енергії ентальпія є функцією стану: $\Delta H = H_2 - H_1$. Таким чином, при ізобарно-ізотермічному процесі тепловий ефект дорівнює зміні ентальпії процесу $Q_p = \Delta H$. Під час екзотермічних процесів теплота виділяється, а ентальпія



зменшується ($\Delta H < 0$) і, навпаки, під час ендотермічних процесів, теплота поглинається, ентальпія зростає, величина ΔH додатна ($\Delta H > 0$).

Різниця теплових ефектів за сталого тиску і сталого об'єму дорівнює роботі розширення газоподібних учасників процесу:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT, \quad (1.7)$$

де Δn – зміна числа моль газоподібних учасників процесу розраховується за стехіометричним рівнянням як різниця між сумою числа моль газоподібних продуктів, що утворилися в результаті реакції, та сумою числа моль початкових газоподібних речовин:

$$\Delta n = \sum n_{\text{прод.}} - \sum n_{\text{поч.}}$$

Для реакцій, які відбуваються без зміни числа моль, тобто $\Delta n = 0$, $Q_p = Q_V$. Прикладом такої реакції є $Cl_2 + H_2 = 2HCl$.

Якщо реакції відбуваються у конденсованих фазах (між твердими або рідкими речовинами), то різницею між ΔH і ΔU можна знехтувати внаслідок малих значень ΔV (до 5%).

Приклад. Система поглинає 1000 Дж теплоти і виконує роботу 2 Дж. Обчислити зміну внутрішньої енергії системи.

Розв'язок. Система поглинає теплоту, тому Q має додатне значення, а робота A – від'ємне, оскільки система виконує роботу:

$$\begin{aligned} \Delta U_{\text{системи}} &= Q + A = 1000 \text{ Дж} + (-2 \text{ Дж}) = 998 \text{ Дж}; \\ \Delta U_{\text{середовища}} &= -\Delta U_{\text{системи}} = -1000 \text{ Дж} + 2 \text{ Дж} = -998 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення поняття системи. Які системи називають ізольованими, відкритими, гомогенними, гетерогенними?
2. Що називають термодинамічним процесом? Які термодинамічні процеси вам відомі?
3. Дайте визначення функції стану системи. Наведіть приклади.
4. Дайте визначення внутрішньої енергії системи.
5. Дайте визначення поняття роботи. Чи можна говорити про запас роботи в системі? Чи є робота функцією стану системи? Чому?



6. Дайте визначення поняття теплоти. Чи можна говорити про запас теплоти в системі? Чи є теплота функцією стану системи? Чому?

7. Які формулювання I закону термодинаміки ви знаєте?

8. Запишіть рівняння I закону термодинаміки і вкажіть, які величини, що входять у це рівняння, залежать від шляху процесу.

9. Фізичний зміст ентальпії.

10. Вкажіть знак ентальпії в екзотермічних і ендотермічних процесах.

2. ТЕРМОХІМІЯ. ЗАКОН ГЕССА ТА ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ

Незалежність теплового ефекту реакції від шляху процесу було встановлено дослідним шляхом російським академіком Г. Гессом (1840 р.).

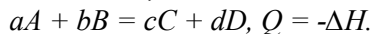
Тепловий ефект хімічних реакцій залежить лише від кінцевого й початкового станів реагуючих речовин і не залежить від шляху, яким проходить процес.

Цей закон є окремим випадком I закону термодинаміки й строго виконується для реакцій, які відбуваються за ізохорних або ізобарних умов.

Екзотермічна реакція в термохімії записується наступним чином:



а в термодинаміці це означає, що ΔH має від'ємне значення:

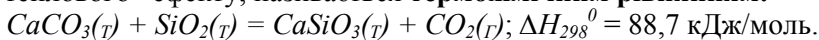


Оскільки тепловий ефект залежить від температури й тиску, то його значення відносять до **стандартних умов**. Для розрахунків довідникові значення всіх термодинамічних величин відносять до однієї **стандартної температури 298К** і **стандартного тиску 101,3 кПа**.

Теплові ефекти різних процесів, які віднесені до одного моля речовини, називаються **стандартними тепловими ефектами**. Стандартні теплові ефекти позначають ΔH_{298}° .

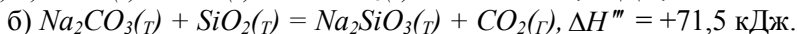
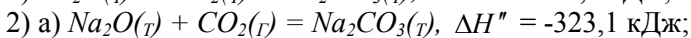
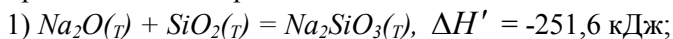


Рівняння хімічної реакції, при якій вказується величина теплового ефекту, називається **термохімічним рівнянням**:

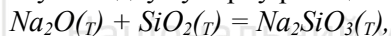


Термохімічні рівняння можна додавати і віднімати одне від іншого, переносити члени з однієї частини в другу, а також проводити всі інші алгебраїчні операції.

Виходячи з закону Гесса, тепловий ефект однаковий, незалежно від того, яким шляхом проходила реакція. Покажемо це на прикладі одержання натрію силікату Na_2SiO_3 . Реакцію проводимо двома різними шляхами:



Складаючи реакції а) і б) і скорочуючи однакові складові одержимо в другому випадку сумарну реакцію:



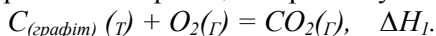
тепловий ефект якої становить:

$$\Delta H' = \Delta H''' + \Delta H'' = (-323,1 + 71,5) = -251,6 \text{ кДж.}$$

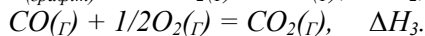
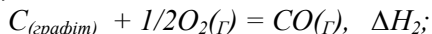
Як бачимо, у двох випадках термодинамічні рівняння співпадають, оскільки з однакових початкових речовин різними шляхами утворились однакові кінцеві продукти. Відповідно до закону Гесса тепловий ефект цих реакцій також однаковий і складає $\Delta H = -251,6$ кДж.

Користуючись законом Гесса, можна обчислити тепловий ефект реакції, не виконуючи безпосередніх вимірювань. Не завжди вдається визначити зміну ентальпії процесу, якщо досліджувана реакція супроводжується іншими реакціями.

Наприклад, розглянемо реакцію горіння вуглецю:



Початковими речовинами є кисень і графіт, продуктом реакції – карбон(IV) оксид. Перехід від початкових речовин до продуктів реакції можна здійснити двома шляхами: безпосередньо взаємодією кисню з вуглецем до одержання CO_2 та іншим шляхом – провести процес у дві стадії, спочатку отримавши CO , а потім CO_2 :





Закон Гесса дає можливість встановити зв'язок між трьома процесами простим рівнянням:

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

Теплові ефекти ΔH_1 та ΔH_3 можна легко визначити експериментальним шляхом, але визначення теплового ефекту ΔH_2 за невисоких температур пов'язане з труднощами у зв'язку з тим, що під час згоряння вуглецю утворюється суміш його оксиду та діоксиду. Тому доцільно тепловий ефект ΔH_2 розраховувати за рівнянням:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3.$$

Для визначення теплових ефектів реакцій, в яких приймають участь органічні сполуки, найчастіше користуються значеннями стандартних ентальпій згоряння, які можна легко визначити з досліду. **Стандартною ентальпією згоряння** називається тепловий ефект реакції окиснення 1 моля даної сполуки в атмосфері кисню до утворення вищих оксидів елементів, які входять до її складу, за стандартних умов.

Тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою стандартних ентальпій згоряння початкових речовин та сумою стандартних ентальпій згоряння продуктів реакції з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів реакції.

З закону Гесса випливає ще кілька наслідків:

– тепловий ефект розкладання хімічної сполуки дорівнює (з протилежним знаком) тепловому ефекту її утворення (закон Лавуазьє-Лапласа);

– якщо здійснюються дві реакції, які приводять з різних початкових станів до однакових кінцевих станів, то різниця теплових ефектів дорівнює тепловому ефекту переходу з одного початкового стану в другий;

– якщо здійснюються дві реакції, які приводять з однакових початкових станів до різних кінцевих станів, то різниця між їхніми тепловими ефектами дорівнює тепловому ефекту переходу з одного кінцевого стану в другий.

У термохімії визначають й інші теплові ефекти: теплоту розчинення, теплоту нейтралізації, теплоту плавлення тощо.



Теплота розчинення – кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при розчиненні 1 моля речовини у великій кількості розчину за сталої концентрації.

Теплота нейтралізації – тепловий ефект, який спостерігається при нейтралізації одного моль-еквіваленту кислоти одним моль-еквівалентом гідроксиду в розведених водних розчинах.

При взаємодії моль-еквіваленту сильної кислоти з моль-еквівалентом сильного гідроксиду в розведених водних розчинах виділяється майже однакова кількість теплоти $\Delta H_{\text{нейтр.}} = -55,9$ кДж/моль-екв (за 298К):



Теплоємність

Однією з найважливіших характеристик речовини в термохімії є **теплоємність** – кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання одиниці маси речовини на один градус (Дж/К).

Питома теплоємність – кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання 1 г речовини на 1 градус (Дж/г · К).

Молярна теплоємність – кількість теплоти, яка необхідна для нагрівання 1 моля речовини на 1 градус (Дж/моль · К).

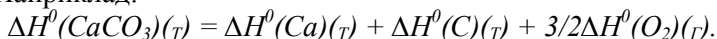
Залежно від умов нагрівання чи охолодження розрізняють теплоємність за сталого об'єму c_V – **ізохорна теплоємність** і теплоємність при сталого тиску c_P – **ізобарна теплоємність**.

Для твердих та рідких тіл різниця між c_P і c_V незначна, тому що їхній об'єм майже не змінюється.

Усі термодинамічні величини, які відносяться до стандартного стану речовин, називаються **стандартними**.

Стандартною ентальпією утворення складної речовини називається тепловий ефект реакції утворення 1 моля певної сполуки з простих речовин за стандартних умов. Для всіх речовин у термохімічних рівняннях зазначають агрегатний стан, в якому вони знаходяться за стандартних умов.

Наприклад:





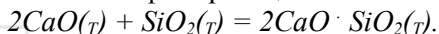
Стандартні ентальпії утворення речовин вимірюють або обчислюють, вони позначаються ΔH_{298}^0 , кДж/моль. Їх значення зібрані в термодинамічні таблиці.

Стандартні ентальпії утворення простих речовин приймають такими, що дорівнюють нулю. Наприклад, $\Delta H_{298}^0(Fe) = 0$; $\Delta H_{298}^0(O_2) = 0$.

З закону Гесса випливає, що тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою стандартних ентальпій утворення продуктів реакції й сумою стандартних ентальпій утворення початкових речовин, з врахуванням стехіометричних коефіцієнтів в реакції:

$$\Delta H^0 = \left(\sum n \Delta H_{298}^0 \right)_{\text{прод.}} - \left(\sum m \Delta H_{298}^0 \right)_{\text{поч.}} \quad (2.1)$$

Розрахуємо тепловий ефект реакції:



З таблиці термодинамічних параметрів знаходимо значення стандартних ентальпій утворення всіх учасників процесу:

$$\Delta H_{298}^0(CaO) = -634,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(SiO_2) = -858,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^0(2CaO \cdot SiO_2) = -2248,8 \text{ кДж/моль};$$

$\Delta H^0 = -2248,8 - (-2 \cdot 634,6 - 858,6) = -120,4$ кДж – екзотермічний процес, оскільки ентальпія має від'ємне значення.

Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення теплоємності системи. Які види теплоємності ви знаєте? Яке існує співвідношення між ізобарною та ізохорною молярними теплоємностями для ідеального газу?

2. Що називають тепловим ефектом хімічної реакції?

3. Сформулюйте закон Гесса. У чому полягає його термодинамічне обґрунтування?

4. Які наслідки закону Гесса? Наведіть їх математичні вирази.

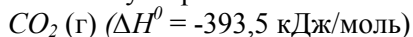


5. Як розраховуються теплові ефекти реакцій, які не можуть бути проведені експериментально? Які дані для цього необхідні?

6. Дайте визначення стандартної теплоти згоряння та стандартної теплоти утворення речовини.

7. Чи можна термохімічні рівняння складати, віднімати і множити на чисельні множники? Наведіть приклади.

8. Виходячи з теплоти утворення



і термохімічного рівняння $C_{(графіт)} + 2N_2O (г) = CO_2 (г) + 2N_2 (г)$; $\Delta H^0 = -557,5 \text{ кДж}$ розрахувати теплоту утворення $N_2O (г)$.

9. При сполученні 2,1 г заліза з сіркою виділилося 3,77 кДж теплоти. Розрахувати теплоту утворення феруму(II) сульфіді.

10. Пояснити, чому процеси розчинення речовин у воді можуть довільно відбуватися не тільки з екзотермічним ($\Delta H < 0$), але й з ендотермічним ($\Delta H > 0$) ефектом.

3. II-ий ЗАКОН ТЕРМОДИНАМІКИ. НАПРЯМОК ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Напрямок процесу у випадку хімічного перетворення визначають, використовуючи II закон термодинаміки, який стверджує, що ентропія обов'язково зростає у випадку перебігу довільних процесів.

За II законом термодинаміки **ентропія (S)** – фізична величина, що має властивості функції стану, зміна запасу якої в системі описується рівнянням:

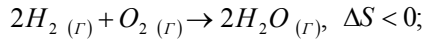
$$\Delta S = \frac{Q_{\text{обор.}}}{T}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}, \quad (3.1)$$

де $Q_{\text{обор.}}$ – кількість теплоти, яка поглинається системою в ізотермічному оборотному процесі.

Додатне значення ΔS ($\Delta S > 0$) вказує на довільний процес в системі, а від'ємне ΔS ($\Delta S < 0$) – на те, що процес може відбуватися лише при витраті певної кількості енергії. Збільшення температури і об'єму системи веде до збільшення



ентропії. До збільшення ентропії приводить також збільшення числа частинок у системі, наприклад, при перетворенні твердих речовин у рідину, рідини у газ, при розчиненні речовин. Навпаки, при конденсації, кристалізації ентропія системи зменшується:



Зміна ентропії не залежить від шляху термодинамічного процесу, яким система переходить з одного стану в інший, а залежить лише від відмінностей станів:

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Австрійський фізик Л. Больцман встановив зв'язок між ентропією та ймовірністю стану системи (статистичне формулювання другого закону термодинаміки):

$$S = K \cdot \ln W, \quad (3.2)$$

де K – стала Больцмана, яка дорівнює відношенню газової сталої R до сталої Авогадро N_A ; W – термодинамічна ймовірність реалізації стану системи.

Отже, ентропія пропорційна термодинамічній ймовірності стану системи: чим більшою кількістю мікрочастинок представлена дана система, тим більше варіантів їх розподілу, за яких може бути досягнутий даний макростан, і тим більше значення ентропії. За Больцманом, зростання ентропії в необоротних процесах є наслідком переходу систем з менш ймовірного стану до більш ймовірного. При цьому стан рівноваги виступає найбільш ймовірним. Таким чином, ентропія характеризує ту частину енергії, яка не перетворюється в роботу.

Зміна ентропії складного процесу, що включає декілька стадій, дорівнює сумі змін ентропії кожної окремої стадії цього процесу:

$$\Delta S_{\text{процесу}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \dots + \Delta S_n.$$

Третій закон термодинаміки є постулатом Планка. Він стверджує, що ентропія індивідуальної кристалічної речовини за температури абсолютного нуля дорівнює нулю і не залежить від тиску, агрегатного стану та інших її характеристик. Це означає,



що за цієї умови досягається повна впорядкованість і макростан кристалу чистої речовини може бути реалізований лише одним способом. Отже, термодинамічна ймовірність дорівнює одиниці, і тоді, згідно рівняння (3.2), одержимо:

$$S = K \cdot \ln W = 0. \quad (3.3)$$

Третій закон термодинаміки дає змогу визначити ентропію S_T усіх індивідуальних речовин за будь-якої температури. Вона чисельно дорівнює зміні ентропії у процесі переходу одного моль кристалічної речовини від абсолютного нуля до даної температури:

$$S_T = \int_0^T \frac{c_{\text{мол.}}}{T} dT, \quad (3.4)$$

де $c_{\text{мол.}}$ – молярна теплоємність.

Враховуючи (3.1) одержимо рівняння 3.5:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{c_{\text{мол.}} dT}{T}. \quad (3.5)$$

Теплота фазових переходів

Відомо, що фазові переходи супроводжуються виділенням або поглинанням прихованої теплоти перетворення. Для будь-якого рівноважного переходу з однієї фази в іншу теплота фазового переходу визначається за рівнянням Клаузіуса-Клапейрона:

$$Q_{\text{ф.п.}} = T \frac{dP}{dT} \Delta V, \quad (3.6)$$

де $Q_{\text{ф.п.}}$ – теплота фазового переходу (випаровування, плавлення, сублімації, поліморфного перетворення тощо); ΔV – зміна об'єму внаслідок фазового перетворення; dP/dT – похідна, що зв'язує зміну температури і тиску.

Для розрахунку теплоти випаровування застосовують рівняння:

$$Q_{\text{вип.}} = k \ln \frac{P_2}{P_1} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.7)$$



Щодо стану рівноваги рідина-пара, теплоту випаровування визначають за рівнянням:

$$Q_{\text{вип.}} = T \frac{dP}{dT} (V_n - V_p), \quad (3.8)$$

де $Q_{\text{вип.}}$ – молярна теплота випаровування; V_n і V_p – молярні об'єми відповідно пари і рідини.

Для стану рівноваги тверде тіло – рідина теплоту плавлення визначають за рівнянням:

$$Q_{\text{пл.}} = T \frac{dP}{dT} (V_p - V_T), \quad (3.9)$$

де $Q_{\text{пл.}}$ – теплота плавлення; V_p і V_T – молярні об'єми речовин в рідкому і твердому станах.

Ентропію речовин за стандартних умов називають **стандартною ентропією** і позначають S_{298}^0 . Значення стандартних ентропій використовують для обчислення константи хімічної рівноваги та для визначення напряму перебігу хімічних реакцій. Якщо відома стандартна ентропія, можна обчислити значення абсолютної ентропії даної речовини за будь-якої температури (3.10):

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (3.10)$$

Температурну залежність ентропії речовини, яка знаходиться в стандартному стані і характеризується фазовим перетворенням за T , точкою плавлення і температурою кипіння розраховують за рівняннями (3.11):

$$\begin{aligned} S_T^0 = S_0 + \int_0^{T_{\text{ф.н.}}} \frac{C_{P_1} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}} + \int_{T_{\text{фаз.пер.}}}^{T_{\text{пл.}}} \frac{C_{P_2} dT}{T} + \\ + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}} + \int_{T_{\text{пл.}}}^{T_{\text{кин.}}} \frac{C_{P_3} dT}{T} + \frac{\Delta H_{\text{кин.}}}{T_{\text{кин.}}} + \int_{T_{\text{кин.}}}^T \frac{C_{P_3} dT}{T}, \quad (3.11) \end{aligned}$$



де $\frac{\Delta H_{ф.п.}}{T_{ф.п.}} = S_2 - S_1 = \Delta S$; $\frac{\Delta H_{пл.}}{T_{пл.}} = \Delta S_1$; $\frac{\Delta H_{вих.}}{T_{вих.}} = \Delta S_2$ (зміни ентропії

фазового або поліморфного перетворення, плавлення і випаровування відповідно).

Згідно з законом Гесса зміна ентропії реагентів хімічної реакції дорівнює:

$$\Delta S_{x.p.}^0 = \sum n_i \cdot S_{прод.}^0 - \sum n_i \cdot S_{вих.реч.}^0 \quad (3.12)$$

Для самовільного перебігу процесу необхідні дві рушійні сили: перша – намагання системи перейти в стан з найменшою енергією і виділити тепло при цьому переході, тобто знизити ентальпію, друга – намагання системи перейти в найбільш ймовірний стан з максимально допустимим за даних умов ступенем невпорядкованості, тобто збільшити ентропію.

Тому для визначення напряму процесів у замкнених системах у термодинамічну практику введено функції, що називаються енергією Гіббса (**ізобарно-ізотермічний потенціал**):

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (3.13)$$

і енергією Гельмгольца (**ізохорно-ізотермічний потенціал**):

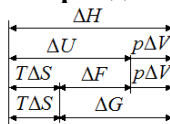
$$\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S. \quad (3.14)$$

Як і ΔH та ΔS системи, ΔG не залежить від способу проведення процесу, а залежить лише від початкових і кінцевих продуктів реакції:

$$\Delta G_{x.p.} = \sum_1^i (n_i \Delta G^0)_{прод.} - \sum_1^i (n_i \Delta G^0)_{вих.} \quad (3.15)$$

Процеси, що відбуваються самочинно, супроводжуються зменшенням величини термодинамічних потенціалів. Коли ентальпійний чинник від'ємний, а ентропійний – додатний, то ΔG матиме від'ємне значення і за будь-якої температури процес відбувається самочинно. При $\Delta G = 0$ система перебуває у стані хімічної рівноваги.

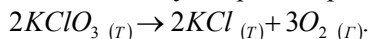
Схема найважливіших термодинамічних співвідношень:





Практичне застосування основних положень термодинаміки

Приклад 1. Обчислити зміну ентропії в реакції:

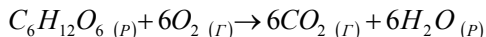


Розв'язок. За рівнянням (3.12) зміна ентропії дорівнює:

$$\begin{aligned}\Delta S_{реак.}^0 &= 2S^0(KCl) + 3S^0(O_2) - 2S^0(KClO_3) = \\ &= 2 \cdot 82,7 + 3 \cdot 205,0 - 2 \cdot 143,0 = 494,0 \text{ Дж/К.}\end{aligned}$$

Застосовані табличні дані значень ентропій.

Приклад 2. Розрахувати зміну енергії Гіббса в реакції:



за температури 310К.

Розв'язок. Зміни ентальпії ΔH і ентропії ΔS знаходимо за формулами (2.1) і (3.12), користуючись табличними даними стандартних ентальпій утворення та ентропій:

$$\begin{aligned}\Delta H_{реак.}^0 &= 6\Delta H^0(CO_2) + 6\Delta H^0(H_2O) - \Delta H^0(C_6H_{12}O_6) = \\ &= 6(-393,5) + 6(-285,8) - (-1263,1) = -2812,7 \text{ (кДж/моль).}\end{aligned}$$
$$\begin{aligned}\Delta S_{реак.}^0 &= 6S^0(CO_2) + 6S^0(H_2O) - S^0(C_6H_{12}O_6) - 6S^0(O_2) = \\ &= 6 \cdot 213,7 + 6 \cdot 70,1 - 264,0 - 6 \cdot 205,0 = 208,8 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

Тоді за рівнянням (3.15) знаходимо зміну енергії Гіббса:

$$\begin{aligned}\Delta G_{реак.} &= -2812,7 \text{ кДж/моль} - 310\text{К} \cdot 208,8 \text{ кДж/моль} \cdot 1000^{-3} = \\ &= -2877,4 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Велике від'ємне значення величини $\Delta G_{реак.}$ свідчить про те, що окиснення глюкози є самочинним процесом.

Питання для самоконтролю

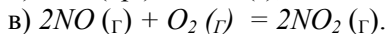
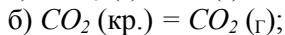
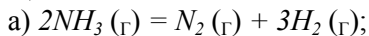
1. Наведіть формулювання II закону термодинаміки.
2. В якому випадку зміна ентропії є критерієм довільного процесу?
3. Дайте визначення термодинамічним потенціалам.
4. Вкажіть співвідношення між функціями стану і термодинамічними потенціалами системи.
5. Виразити умови термодинамічної рівноваги системи за допомогою термодинамічних функцій.
6. Як визначити зміну ентропії у процесі фазового перетворення?



7. Визначити знаки ΔH , ΔS , ΔG для реакції:
 $AB(\text{кр.}) + B_2(\text{г}) = AB_3(\text{кр.})$, яка відбувається за 298K у прямому напрямку. Як буде змінюватися ΔG зі зростанням температури?

8. За якої температури ендотермічна реакція $A \rightarrow B$ відбувається практично до кінця? Визначити: а) знак ΔS реакції; б) знак ΔG реакції $B \rightarrow A$ за T ; в) можливість протікання реакції $B \rightarrow A$ за низьких температур.

9. Не проводячи розрахунків, встановити знак ΔS^0 наступних процесів:



10. Вказати знаки ΔH , ΔS , ΔG для наступних процесів: а) розширення ідеального газу у вакуум; б) випаровування води за 100°C і парціальному тиску пари води 103,3 кПа; в) кристалізація переохолодженої води.

4. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

Швидкість хімічних реакцій та методи її визначення

Швидкість хімічних реакцій характеризує кількість елементарних актів взаємодії або розкладання за одиницю часу в одиниці об'єму (для гомогенних реакцій) або на одиницю площі поверхні поділу фаз (для гетерогенних реакцій). Оскільки число взаємодій між молекулами полічити неможливо, то використовують пропорційну до них величину – концентрацію, яку виражають в кіломолях на метр кубічний ($\text{кмоль}/\text{м}^3$) або молях на дециметр кубічний (літр) ($\text{моль}/\text{дм}^3$, $\text{моль}/\text{л}$). Для гомогенних процесів, що відбуваються без зміни об'єму, швидкість хімічної реакції дорівнює зміні концентрації реагуючих речовин або продуктів реакції за одиницю часу.

Зміна концентрації ΔC дорівнює різниці між концентрацією C_2 в момент часу τ_2 і концентрацією C_1 в момент часу τ_1 .

Швидкістю реакції в такому випадку називають усереднену швидкість реакції і визначають за рівнянням:



$$v = \pm \frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \quad (4.1)$$

Справжня або миттєва швидкість реакції характеризує процес у певний момент часу τ і є першою похідною від концентрації реагентів або продуктів реакції за часом:

$$v = \pm \frac{dC}{d\tau} \quad (4.2)$$

Її визначають за тангенсом кута нахилу дотичної, побудованої до кривої залежності концентрації від часу перебігу реакції (рис. 4.1).

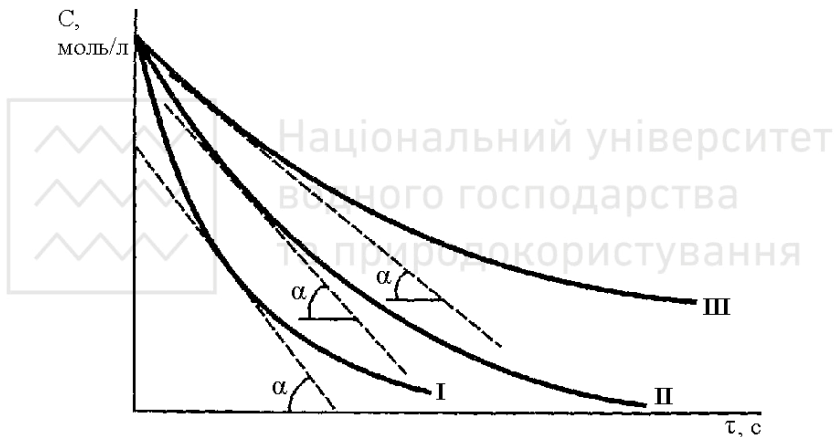


Рис. 4.1. Зміна концентрації вихідних речовин з часом для прямої реакції, що відбувається швидко (I), з середньою швидкістю (II) і повільно (III) (штрихова лінія – дотична до кривих)

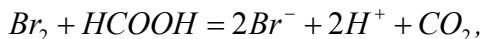
Одиниця вимірювання швидкості реакції є $\text{кмоль/м}^3 \cdot \text{с}$ або $\text{моль/дм}^3 \cdot \text{с}$, у разі використання інших одиниць часу (хвилини, години тощо) – $\text{моль/дм}^3 \cdot \text{хв.}$ або $\text{кмоль/м}^3 \cdot \text{год.}$

Швидкість хімічних реакцій можна визначити експериментально. Для цього знаходять концентрацію вихідних речовин або продуктів реакції через певні проміжки часу і підставляють значення у формулу (4.1).

$$v = \text{tg } \alpha \quad (4.3)$$



Приклад 1. Обчислити швидкість реакції

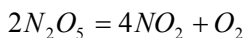


якщо за 3 хв. концентрація бромоводню змінилась від 0,1 моль/дм³ до 0,04 моль/дм³.

Розв'язок. Оскільки в умові дано зміну концентрації бромоводню (вихідної речовини), то використаємо рівняння 4.1:

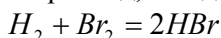
$$v = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{0,04 - 0,1}{3 \cdot 60} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3 \cdot \text{с}.$$

Якщо реакція відбувається в газовій фазі зі зміною тиску в системі, то її швидкість визначають за зміною тиску з часом. Наприклад, реакція термічного розкладання нітроген(V) оксиду за рівнянням:



відбувається зі збільшенням тиску в системі, оскільки на кожний моль розкладеного N_2O_5 утворюється 2,5 моль газуватих продуктів.

Для реакцій, що відбуваються в газовій фазі без зміни тиску або в розчинах для визначення концентрації використовують титриметричні методи аналізу, різні фізико-хімічні методи – спектроскопію, поляриметрію, хроматографію, потенціометрію, кондуктометрію тощо. Наприклад, швидкість реакції:



можна вивчати, контролюючи інтенсивність поглинутого бромом світла.

Значення швидкості, обчислені за зміною концентрації вихідних речовин або продуктів реакції, будуть відрізнятись, якщо в хімічному рівнянні біля них стоять різні стехіометричні коефіцієнти. Наприклад, швидкість попередньої реакції, визначена за зміною концентрації HBr , буде в два рази більшою від швидкості, визначену за зміною концентрації бромоводню.

Швидкість хімічних реакцій залежить від різних чинників: природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, наявності каталізатора, а в розчинах – від значення pH середовища, інтенсивності перемішування реагентів тощо.



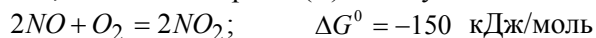
Вплив природи і концентрації реагентів на швидкість хімічних реакцій

Природа реагуючих речовин. Природа речовини визначається типом хімічного зв'язку між атомами або йонами. Енергія зв'язку між цими частинками, а також сили міжмолекулярних взаємодій (сили Ван-дер-Ваальса) характеризують здатність речовин до хімічних перетворень. Проте нині ще не існує таких теоретичних узагальнень, які давали б змогу передбачити швидкість процесу на основі хімічної формули реагентів або відношення їх до того чи іншого класу сполук. Знання про швидкість більшості хімічних реакцій базуються, в основному, на експериментальних даних. Загальні тенденції, що стосуються впливу природи речовин на швидкість хімічних реакцій, такі:

а) взаємодія органічних сполук з ковалентними малополярними зв'язками, як правило, відбувається повільніше, ніж з йонними або ковалентними полярними зв'язками;

б) гомогенні реакції переважно відбуваються швидше, ніж гетерогенні, оскільки швидкість перебігу останніх лімітується поверхнею поділу фаз та ступенем їх дисперсності.

При загальному оцінюванні хімічної реакції необхідно брати до уваги не тільки термодинамічні, але й кінетичні параметри, тому що зміна термодинамічних функцій вказує тільки на принципову можливість перебігу того чи іншого хімічного процесу. Так, взаємодія нітроген(II) оксиду з киснем:



відбувається дуже швидко, навіть за кімнатної температури, а реакція між воднем і киснем:



за звичайних умов практично не відбувається, незважаючи на те, що вона характеризується більшою зміною вільної енергії Гіббса ΔG^0 .

Вплив концентрації реагентів. Умовою перебігу хімічної реакції є зіткнення молекул реагуючих речовин, причому швидкість реакції залежить від числа активних зіткнень в одиниці об'єму. Ймовірність одночасного зіткнення молекул у

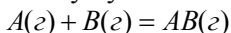


гомогенній системі пропорційна концентрації реагуючих речовин.

Швидкість хімічної гомогенної реакції пропорційна добутку концентрацій реагентів взятих у степенях, що дорівнюють коефіцієнтам у хімічному рівнянні цієї реакції.

Це один з основних законів хімічної кінетики, який називають **законом дії мас**. Він був сформульований норвезькими вченими К. Гульдбергом і П. Вааге у 1867 році.

При взаємодії двох молекул у гомогенній системі за схемою:



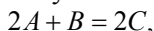
швидкість реакції виражається таким кінетичним рівнянням:

$$v = kC_A C_B, \quad (4.4)$$

де v – швидкість реакції; k – константа швидкості реакції; C_A і C_B – молярні концентрації реагентів A і B (моль/дм³).

Коефіцієнт пропорційності k у рівнянні (4.4) називають **константою швидкості реакції**. Її фізичний зміст випливає з цього ж рівняння, тобто **константа швидкості чисельно дорівнює швидкості реакції, якщо молярні концентрації реагентів дорівнюють одиниці**.

Для гомогенної реакції типу:



в елементарному акті якої беруть участь три молекули, кінетичне рівняння має такий вигляд:

$$v = kC_A^2 C_B. \quad (4.5)$$

Приклад. Як зміниться швидкість реакції $2NO + O_2 = 2NO_2$, якщо тиск у системі збільшиться в 3 рази?

Розв'язок. Початкова швидкість цієї реакції (до зміни тиску) виражається рівнянням:

$$v_0 = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2}.$$

Внаслідок збільшення тиску концентрації обох компонентів збільшуються в три рази, отже швидкість становитиме:

$$v_1 = k \cdot (3C_{NO})^2 \cdot 3C_{O_2} = 27kC_{NO}^2 \cdot C_{O_2}.$$

Поділивши друге рівняння на перше, одержимо:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{27kC_{NO}^2 \cdot C_{O_2}}{kC_{NO}^2 \cdot C_{O_2}} = 27.$$



Отже, швидкість даної реакції збільшиться у 27 разів.

Константа швидкості різних хімічних реакцій змінюється в широких межах – від 10 моль/(дм³ · с) у реакціях органічного синтезу до 10¹¹ моль/(дм³ · с) у процесах нейтралізації. Реакції, які характеризуються великими значеннями констант, відбуваються дуже швидко.

Порядок і молекулярність реакцій

Для характеристики механізму хімічних реакцій в кінетиці застосовують такі поняття як **порядок** і **молекулярність реакції**.

Порядком хімічної реакції називають суму показників степенів у рівнянні швидкості реакції. Розрізняють реакції нульового, першого, другого і третього порядку, але відомі також реакції дробового порядку.

Нульовий порядок відповідає деяким реакціям на твердій поверхні, оскільки їх швидкість не залежить від концентрації реагентів. Наприклад, при розкладанні амоніаку на поверхні вольфраму швидкість реакції не залежить від концентрації і парціального тиску амоніаку в системі. Аналогічну закономірність спостерігають і в процесі розкладання гідроген йодиду *HI* на поверхні металічного золота.

Приклади реакцій різного порядку та їх кінетичні рівняння наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

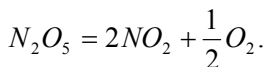
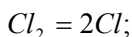
Порядок деяких хімічних реакцій

Порядок реакції	Кінетичні рівняння	Приклад реакції
Першого порядку	$v = kC$	$N_2O_5 = 2NO_2 + 1/2O_2$
Другого порядку	$v = kC^2$ або $v = kC_1C_2$	$H_2 + I_2 = 2HI$
Третього порядку	$v = kC^3$ або $v = kC_1^2C_2$	$2NO + O_2 = 2NO_2$

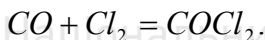
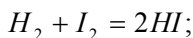
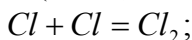


Дробовий порядок характерний для складних реакцій, які відбуваються через ряд проміжних стадій.

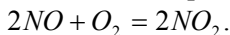
Під молекулярністю реакції розуміють число частинок (атомів, молекул, йонів), які беруть участь в елементарному акті взаємодії. Якщо в процесах розкладання або ізомеризації речовин в елементарному акті взаємодії бере участь одна молекула, то такі реакції називають **мономолекулярними**:



В елементарному акті взаємодії **бімолекулярних** реакцій беруть участь дві частинки (атоми, молекули або йони):



Якщо в елементарному акті взаємодії беруть участь одночасно три частинки, то таку реакцію називають **тримолекулярною**. Статистично такий процес є малоюмовірним і тому в хімії зустрічається рідко. Як приклад, можна навести реакцію окиснення нітроген(II) оксиду киснем:



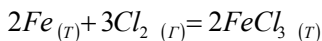
Реакції з молекулярністю більше трьох не описані, оскільки одночасне зіткнення чотирьох і більше частинок є малоюмовірним. Такі реакції відбуваються послідовно через ряд елементарних стадій.

Для простих реакцій порядок і молекулярність реакції здебільшого чисельно збігаються. Проте для багатостадійних процесів порядок реакції нижчий за молекулярність. Тому хімічне рівняння виражає тільки підсумок перетворень, які включають в себе ланцюжок послідовних або паралельних реакцій. Загальна швидкість реакції в такому разі визначається швидкістю найповільнішої, так званої **лімітуючої стадії**.

Зазначимо, що і в гетерогенних реакціях у рівняння швидкості не входить концентрація твердої фази, а тільки концентрація (або парціальний тиск) газу, що взаємодіє на її



поверхні. Наприклад, для реакції взаємодії подрібненого заліза з хлором



математичний вираз рівняння швидкості записують так:

$$v = kC_{Cl_2}^3.$$

Отже, і в гетерогенних реакціях порядок та молекулярність чисельно не збігаються.

Константи швидкості хімічних реакцій

Оскільки швидкість хімічної реакції від початкового моменту до її завершення не є сталою величиною, то практично цю величину не використовують для кінетичної характеристики реакцій. Доцільніше розглядати **константу швидкості реакції** k , яка не залежить від концентрації реагентів, характеризує природу реагуючих речовин і за сталих умов (температура, тиск, pH середовища, каталізатор) є величиною сталою. За значеннями констант швидкості можна порівняти швидкості різноманітних реакцій, визначити її в будь-який момент часу, знайти період напівперетворення речовин $\tau_{1/2}$ та час закінчення реакції.

Виведемо математичні рівняння констант швидкості реакцій нульового, першого і другого порядку і покажемо на конкретних прикладах їх використання в хімії та технології.

Реакції нульового порядку. Швидкість реакцій нульового порядку не залежить від концентрації реагенту і визначається рівнянням:

$$v = k_0 C = k_0,$$

де k_0 – константа швидкості реакції нульового порядку.

Оскільки швидкість реакції можна визначити і за рівнянням (4.2), то:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k_0.$$

Помноживши обидві частини цього рівняння на $d\tau$, одержимо: $-dC = k_0 d\tau$ після інтегрування якого маємо:



$$\int_{C_0}^{C_\tau} -dC = k_0 \int_0^\tau d\tau;$$

$$C_0 - C_\tau = k_0 \tau.$$

З останнього рівняння визначимо k_0 :

$$k_0 = \frac{1}{\tau}(C_0 - C_\tau). \quad (4.6)$$

Розмірність k_0 збігається з розмірністю швидкості реакції – моль/дм³ · с. Реакції нульового порядку мають значення для розуміння механізму багатьох каталітичних процесів.

Константу швидкості k_0 можна визначити і графічним методом. Для цього необхідно побудувати графік залежності $C_0 - C_\tau$ від часу τ (рис. 4.2, а). Тангенс кута нахилу прямої лінії до вісі абсцис дорівнює константі швидкості реакції нульового порядку k_0 .



Рис. 4.2. Графічне визначення константи швидкості реакцій:
а – нульового, б – першого, в – другого порядку

Період напіврозпаду (період напівперетворення) – це час, за який концентрація речовини зменшується навпіл. Для визначення періоду напівперетворення для реакції нульового порядку застосовуємо рівняння:

$$\text{при} \quad c_\tau = \frac{c_0}{2}; \quad \tau_{\frac{1}{2}} = \frac{c_0}{2k_0}. \quad (4.7)$$

Реакції першого порядку. Запишемо рівняння швидкості реакції першого порядку двома способами – за законом дії мас та з визначення швидкості реакції (рівняння 4.2):



$$v = k_1 C \quad \text{і} \quad v = -\frac{dC}{d\tau}$$

Оскільки в ліву частину обох рівнянь входить однакова величина v , то можна прирівняти й праві частини цих рівнянь:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_1 C \quad \text{або} \quad -dC = k_1 C d\tau$$

Поділивши обидві частини рівняння на концентрацію C і проінтегрувавши одержаний вираз, одержимо:

$$\int_{C_0}^{C_\tau} -\frac{dC}{C} = k_1 \int_0^\tau d\tau,$$
$$\ln C = -k_1 \tau + \text{const},$$

де const – стала інтегрування.

Сталу інтегрування визначимо з умови, що при $\tau = 0$ концентрація $C = C_0$ і тому $\ln C_0 = \text{const}$.

Підставивши це значення у попередній вираз, одержимо:

$$\ln C_\tau - \ln C_0 = -k_1 \tau \quad \text{або} \quad \ln C_0 / C_\tau = k_1 \tau,$$

звідки:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau} \quad (4.8)$$

Якщо перетворити натуральний логарифм на десятковий, то для константи швидкості реакції першого порядку одержимо такий вираз:

$$k_1 = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{C_0}{C_\tau} \quad (4.9)$$

Значення константи швидкості реакції першого порядку можна визначити за графіком, побудованим у координатах $\lg C_\tau - \tau$ (рис. 4.2, б). Тангенс кута нахилу α одержаної прямої до вісі абсцис дорівнюватиме константі швидкості k_1 . Розмірність цієї константи не залежить від способу вираження концентрації, оскільки:

$$k_1 = \Delta C / C_\tau \cdot 1 / \tau = [1 / \tau] = \tau^{-1},$$

тобто її виражають у с^{-1} або хв.^{-1} тощо.

Важливою характеристикою речовин, здатних розкладатися довільно (наприклад, радіонуклідів) або при нагріванні, є період напіврозпаду $\tau_{1/2}$ (рис. 4.3).

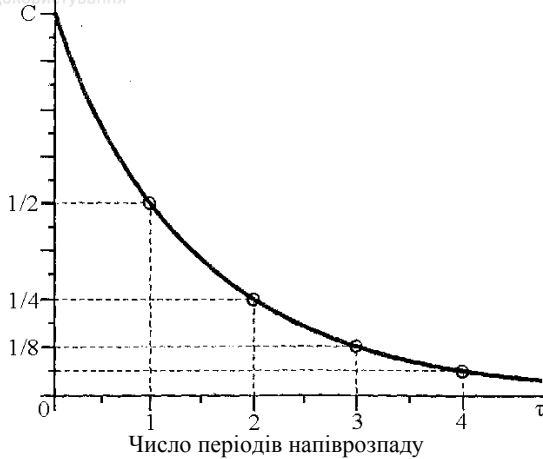


Рис. 4.3. Залежність концентрації радіонуклідів від періодів напіврозпаду в реакціях першого порядку

Період напівперетворення для необоротної реакції першого порядку не залежить від початкової концентрації реагуючих речовин і дорівнює:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1}. \quad (4.10)$$

Період піврозпаду є кількісною характеристикою зміни концентрації у довкіллі радіонуклідів, пестицидів тощо.

Реакції другого порядку. Виведемо константу швидкості для реакцій другого порядку за умови, що концентрації вихідних речовин однакові, тобто $C_A = C_B$. У такому випадку швидкість реакції виразимо рівнянням:

$$v = k_2 C^2 \quad \text{або} \quad -dC/d\tau = k_2 C^2.$$

Після розділення змінних та інтегрування цього виразу матимемо:

$$\int_{C_0}^{C_\tau} -\frac{dC}{C^2} = \int_0^\tau k_2 d\tau;$$
$$\frac{1}{C} = k_2 \tau + const.$$



Визначимо сталу інтегрування, виходячи з того, що при $\tau = 0$, $C = C_0$, то $const = 1/C_0$, отже:

$$\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} = k_2 \tau.$$

З одержаного рівняння знаходимо k_2 :

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C_\tau}{C_0 C_\tau}. \quad (4.11)$$

Розмірність константи швидкості реакції другого порядку визначимо зі співвідношення:

$$k_2 = \left[\frac{1}{C \tau} \right] = [C^{-1} \tau^{-1}] = \text{дм}^3 / (\text{моль} \cdot \text{с}) \quad \text{або} \quad \text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Щоб визначити константу швидкості графічним способом, будують графік у координатах $1/C_\tau$ від τ (рис. 4.2, в). Лінійна залежність свідчить про те, що реакція підпорядковується рівнянню другого порядку, а тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис дорівнює константі швидкості k_2 .

Якщо у вираз (4.11) замість C підставимо $C_0/2$, то одержимо рівняння для визначення періоду напівперетворення речовини:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_2} \frac{C_0 - \frac{1}{2} C_0}{C_0 \cdot \frac{1}{2} C_0} = \frac{1}{k_2 C_0}. \quad (4.12)$$

Період напівперетворення в реакціях другого порядку обернено пропорційний початковій концентрації реагентів C_0 , тобто чим більша їх вихідна концентрація, тим за короткий час буде витрачена половина цієї кількості.

Приклад 4. За який час реакція типу $A + B = 2C$ відбудеться на 60%, якщо при однакових вихідних концентраціях реагуючих речовин за 500 с прореагувало 20% речовини a ?

Розв'язок. Дана реакція описується рівнянням другого порядку. Оскільки $[A] = [B]$, то $v = k_2 C^2$, а

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C_\tau}{C_0 C_\tau}.$$

Обчислимо k_2 , якщо $C_0 = 100$, а $C_\tau = 100 - 20 = 80$:



$$k_2 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C_\tau}{C_0 C_\tau} = \frac{1}{500} \frac{100 - 80}{100 \cdot 80} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}.$$

Знаючи константу швидкості k_2 , знаходимо час, за який реакція відбувається на 60%:

$$5 \cdot 10^{-6} = \frac{1}{\tau} \frac{100 - 40}{100 \cdot 40}; \quad 5 \cdot 10^{-6} = \frac{1}{\tau} 0,015;$$
$$\tau = \frac{1,5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-6}} = 0,3 \cdot 10^4 = 3000 \text{ с} \quad \text{або} \quad \frac{3000}{60} = 50 \text{ хв.}$$

Реакції третього порядку як у хімічній практиці, так і в технології зустрічаються рідко. Тому подаємо рівняння константи швидкості реакцій третього порядку без виведення:

$$k_3 = \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2 - C_\tau^2}{2C_0^2 C_\tau^2}. \quad (4.13)$$

Константа k_3 має розмірність $\tau^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$ і може бути визначена графічно з лінійної залежності $1/C^2$ від часу τ .

Методи визначення порядку хімічної реакції

Для кількісних обчислень швидкості хімічної реакції та з'ясування її механізму необхідно знати порядок реакції. Існує декілька методів визначення порядку хімічної реакції.

Метод підстановки. Суть цього методу полягає в тому, що через певний проміжок часу експериментально визначають концентрацію вихідних речовин або продуктів реакції. На основі одержаних даних обчислюють константу швидкості, використовуючи рівняння нульового, першого чи другого порядку (4.1, 4.9, 4.11). Обирають рівняння, яке найкраще задовольняє умову сталості константи швидкості.

Використання періоду напівперетворення. Метод базується на залежності періоду напіврозпаду речовини від її початкової концентрації. Для реакцій першого порядку період напіврозпаду не залежить від початкової концентрації реагентів, для реакцій другого порядку він обернено пропорційний вихідній концентрації, для реакцій третього порядку – обернено пропорційний квадрату початкової концентрації. Для визначення порядку реакції необхідно визначити



експериментально період напіврозпаду для ряду початкових концентрацій і підставити одержані значення в рівняння (4.14):

$$\lg \tau_{1/2} = \lg k + (n - 1) \lg C_0, \quad (4.14)$$

де k – константа швидкості, n – порядок реакції.

Графічний метод. У процесі реакції відбирають проби і визначають в них концентрацію вихідних речовин або продуктів реакції через різні інтервали часу від початку реакції. На основі одержаних даних будують графіки, що виражають залежності $\lg C_\tau$, $1/C_\tau$ або $1/C_\tau^2$ від часу τ (рис. 4.2). Досліджувана реакція відповідає тому порядку, де одержана залежність буде прямолінійною.

Залежність швидкості реакції від температури

Підвищення температури призводить до значного зростання швидкості переважної більшості хімічних реакцій (рис. 4.4). Наприклад, при підвищенні температури на 100°C швидкість взаємодії водню з йодом зростає приблизно в тисячу разів. Якщо за звичайних умов водень з киснем практично не реагує, то за температури 700°C ця реакція відбувається миттєво.

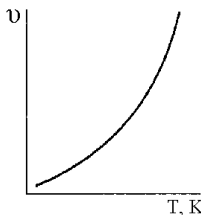


Рис. 4.4. Залежність швидкості реакції від температури

Залежність швидкості реакції від температури виражається правилом Вант-Гоффа та рівнянням Арреніуса, які розглянемо нижче.

Правило Вант-Гоффа. У 1879 р. голландський хімік Я. Вант-Гофф встановив, що *зміна температури в системі на кожні 10 градусів змінює швидкість хімічних реакцій у 2-4 рази*. Це правило можна виразити таким математичним рівнянням:



$$v_t = v_0 \gamma^{10}, \quad (4.15)$$

де v_t і v_0 – швидкості реакції відповідно за початкової t_0 і кінцевої t_1 температур; γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Температурний коефіцієнт швидкості реакції γ показує, у скільки разів зростає швидкість реакції при підвищенні температури на 10°C . Його визначають за співвідношенням:

$$\gamma = \frac{v_{t+10}}{v_t}. \quad (4.16)$$

Приклад. При збільшенні температури на 50°C швидкість реакції збільшилася у 1024 рази. Обчислити температурний коефіцієнт швидкості.

Розв'язок. Підставимо значення в рівняння Вант-Гоффа (4.15):

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{10},$$

$$1024 = \gamma^{50/10} = \gamma^5;$$

$$\lg 1024 = 5 \lg \gamma;$$

$$\lg \gamma = \lg 1024 / 5 = 0,602;$$

$$\gamma = 10^{0,602} = 4,00.$$

Енергія активації. Вплив температури на швидкість хімічних реакцій на перший погляд пояснюється просто, тому що при нагріванні збільшується швидкість руху молекул, що й призводить до зростання числа зіткнень і взаємодій між молекулами. Проте детальний аналіз цих чинників вказує на деяку невідповідність між ними. Так, при нагріванні різних речовин швидкість руху молекул збільшується майже однаково, а швидкість реакцій зростає по-різному. Підрахунок показує, що при нагріванні газу на 10°C число зіткнень молекул газів зростає в 1,2 рази, тоді як швидкість реакцій, згідно з правилом Вант-Гоффа, зростає в 2-4 рази. Якщо частота співударів молекул досить велика і в 1 см^3 газу за н.у. становить приблизно



10^{28} за секунду, то число частинок, які прореагували за цей час, виявляється значно меншим.

Цю невідповідність вперше пояснив шведський вчений С. Арреніус, який довів, що до елементарного акту взаємодії призводить зіткнення не всіх, а лише активних молекул. У хімічну взаємодію вступають молекули з достатньо високим рівнем кінетичної енергії, які називають **активними** або **реакційноздатними**.

Мінімальну енергію, яку повинні мати молекули, щоб їх зіткнення призвело до елементарного акту взаємодії, називають **енергією активації**. Її позначають E_A і вимірюють у кДж/моль. Значення енергії активації залежить від природи реагуючих речовин.

На шляху перебігу будь-якої хімічної реакції є певний енергетичний бар'єр, який мають подолати молекули, щоб утворилися продукти.

Так, у процесі прямої реакції між речовинами A і B енергія системи спочатку підвищується до рівня енергетичного бар'єру, що відповідає точці K на рис. 4.5, а потім зменшується до якогось рівня Π .

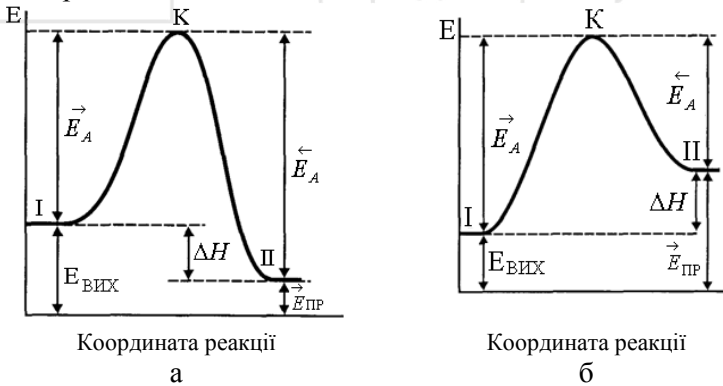


Рис. 4.5. Зміна енергії у процесі перебігу: а – екзо-, б-ендотермічних реакцій

З наведеного рисунка видно, що **енергія активації** – це **енергетичний бар'єр між вихідними речовинами та продуктами реакції**. Рівень I відповідає середній енергії вихідних речовин $E_{вих.}$, рівень Π – середній енергії продуктів



реакції $E_{пр.}$. Різниця між рівнем I і точкою K дорівнює енергії активації прямої реакції \vec{E}_A , а між рівнем II і K – енергії активації зворотної реакції \overleftarrow{E}_A .

Різниця між середньою енергією молекул продуктів реакції і вихідних речовин визначає зміну ентальпії реакції ΔH :

$$\Delta H = E_{пр.} - E_{вих.}$$

Якщо $E_{пр.} < E_{вих.}$, то енергія системи зменшується шляхом виділення теплоти – процес екзотермічний ($\Delta H < 0$), а якщо $E_{пр.} > E_{вих.}$, то за рахунок вбирання теплоти енергія в системі збільшується. Такий процес, при якому $\Delta H > 0$, називається ендотермічним.

Рівняння Арреніуса

Вплив температури і енергії активації на швидкість хімічних реакцій вивчав С. Арреніус. Виходячи з теорії активних зіткнень, він вивів математичне рівняння, яке встановлює зв'язок між константою швидкості реакції k , енергією активації E_A і температурою T :

$$k = A \cdot e^{-E_A / RT}, \quad (4.17)$$

де A – множник Арреніуса, пропорційний числу активних зіткнень між молекулами; e – основа натуральних логарифмів; R – газова стала.

Множник Арреніуса A відображає частку ефективних зіткнень частинок від загального числа зіткнень. Його значення знаходиться в інтервалі від 0 до 1, тобто при $A = 1$ усі зіткнення мають призводити до взаємодії.

Вираз (4.17) називають **рівнянням Арреніуса**, записаним в інтегральній формі. У диференціальній формі це рівняння має такий вигляд:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}. \quad (4.18)$$

Енергію активації хімічних реакцій можна обчислювати за рівнянням Арреніуса на основі експериментальних даних про константу швидкості реакції за двох температур:



$$E_A = \lg \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{2,303R}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}, \quad (4.19)$$

де k_1 , k_2 – константи швидкості реакції за температур T_1 і T_2 ;
 R – газова стала ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}^{-1}$)

Приклад. Чому дорівнює енергія активації реакції, швидкість якої за температури 100°C у 10 разів більша, ніж за температури 80°C ?

Розв'язок. Здійснивши перетворення рівняння (4.19), одержимо вираз для обчислення енергії активації:

$$E_A = \frac{2,303RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}.$$

Якщо $k_1/k_2 = 10$, то $\lg k_1/k_2 = 1$. Підставляємо значення в наведене вище рівняння, виразивши температуру в кельвінах:

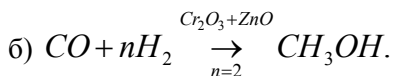
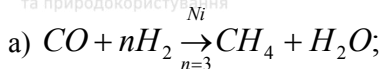
$$E_A = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 353 \cdot 373}{373 - 353} = 126,05 \text{ кДж/моль}.$$

Отже, енергія активації дорівнює $126,5 \text{ кДж/моль}$.

Каталіз і каталізатори

Каталізатор – це проста або складна речовина, що бере участь в хімічній реакції, змінює її швидкість, але в кінці реакції залишається в хімічно незмінному стані. Якщо швидкість хімічної реакції під дією каталізатора зростає, то такий каталіз називають *позитивним*, а якщо зменшується – то *негативним*. Явище збільшення швидкості реакції за наявності каталізаторів називають **каталізом**, а реакції за їхньою участю – **каталітичними**.

Каталітичні властивості виявляють перехідні метали та їхні сполуки – оксиди, гідроксиди, хлориди, сульфіді, комплексні солі тощо. Крім того, каталізаторами багатьох реакцій виступають йони H^+ , гідроксид-йони OH^- , вода, аміни, амінокислоти тощо. Вони здатні не тільки значно прискорювати реакції, але й змінювати їх механізм. Наприклад, при взаємодії карбон(II) оксиду з воднем, залежно від природи каталізатора, утворюються різні продукти – метан або метанол:



Каталізатори широко використовують у виробництві амоніаку, сульфатної, нітратної, ацетатної кислот, каучуку, в процесах крекінгу нафти тощо. Реакції полімеризації, гідрування і дегідрування, одержання спиртів, альдегідів, карбонових кислот з достатньою для технічних потреб швидкістю відбуваються тільки за наявності каталізаторів.

Речовини, які сповільнюють швидкість хімічних реакцій, називають **інгібіторами**.

Їх назва пов'язана з тим хімічним або біохімічним процесом, який вони сповільнюють. Зокрема, речовини, які зменшують швидкість корозії металів, називають *інгібіторами корозії*, а речовини, які гальмують процеси окиснення різних субстратів молекулярним киснем, – *антиоксидантами*.

Каталізатори оцінюють за певними критеріями, найважливішими з яких є: *активність, специфічність, стійкість до старіння та отруєнь*.

На активність каталізаторів значно впливають домішки. Одні з них можуть підсилювати, а інші – сповільнювати дію каталізаторів. Речовини, що не мають каталітичних властивостей, проте посилюють дію каталізаторів, називають *проторами, або активаторами*. Наприклад, домішки калію або натрію сульфату значно підвищують активність каталізатора V_2O_5 , який використовують в реакції окиснення сульфурю діоксиду до сульфурю триоксиду.

Деякі хімічні речовини, які знижують активність каталізаторів, називають *каталітичними отрутами*. Ці сполуки, навіть у незначній кількості, частково або повністю пригнічують активність каталізаторів, що пов'язують з хімічним руйнуванням проміжних (активованих) комплексів. Наприклад, деякі сульфуровмісні сполуки є сильними отрутами платинових каталізаторів.

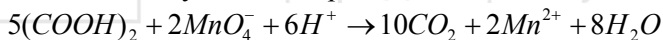


Явище старіння каталізаторів пов'язане із зміною їх кристалічної структури і зменшенням числа активних центрів. Деякі каталізатори, що втратили свою активність, можливо регенерувати.

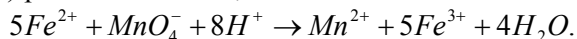
Слід розрізняти *гомогенний* і *гетерогенний* каталіз. У гомогенному каталізі реагенти і каталізатор утворюють однорідну систему. Наприклад, гідроліз естерів проводять у присутності мінеральних кислот, а окиснення SO_2 до SO_3 відбувається під дією каталізатора NO_2 (реагенти і каталізатор в одній газуватій фазі).

У гетерогенному каталізі реагуючі речовини і каталізатор перебувають в різних фазах. Переважно каталізатором є тверда речовина, а реагентами – рідини або гази. Так, реакція синтезу амоніаку відбувається під дією заліза як каталізатора, а окиснення NH_3 до NO – під дією ванадієвого каталізатора.

Якщо каталізатор є одним із продуктів реакції, то таку реакцію називають *автокаталітичною*, а явище – *автокаталізом*. Наприклад, при титруванні оксалатної кислоти $H_2C_2O_4$ розчином калію перманганату $KMnO_4$ в кислому середовищі, що відбувається за рівнянням:



перші порції розчину $KMnO_4$ знебарвлюються дуже повільно. В подальшому знебарвлення перманганат-йонів відбувається миттєво. Подібне спостерігається і в процесі титрування солей феруму(II) розчином $KMnO_4$:



Це пояснюють тим, що йони Mn^{2+} , які утворюються, виконують роль каталізатора.

Мікрогетерогенний каталіз – це один із видів гетерогенного каталізу, коли твердий каталізатор має мікроскопічні або ультрамікроскопічні розміри (1-200 нм).

Одним із важливих видів каталітичних процесів є *ферментний каталіз*, що відбувається під дією каталізаторів білкової природи, так званих *ферментів* або *ензимів*. Оскільки ферменти знаходяться в колоїдному або високомолекулярному стані, то ферментний каталіз часто відносять до мікрогетерогенного.



Прискорюючи той чи інший хімічний процес, каталізатори сприяють наближенню системи до стану хімічної рівноваги. Вони скеровують реакцію в напрямку зменшення вільної енергії системи, знижуючи її енергію активації.

Приклад. Як збільшиться швидкість реакції, яка відбувається за температури 300К, якщо енергію активації зменшити на 6,2 кДж/моль?

Розв'язок. Підставимо значення в рівняння Арреніуса (4.18), записане в логарифмічній формі:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta E_a}{2,303RT} = \frac{6,2 \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 300} = 1,08;$$
$$\frac{k_2}{k_1} = 10^{1,08} = 12.$$

Отже, швидкість реакції збільшиться у 12 разів.

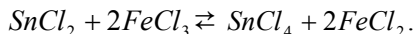
Питання для самоконтролю

1. Константа швидкості розпаду Ra дорівнює $3,79 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Визначити період напівперетворення $\tau_{1/2}$ і час, за який Ra розкладеться на 90%.

2. Знайти значення константи швидкості реакції $A+B \rightarrow AB$, якщо при концентрації речовин A і B рівних відповідно 0,05 і 0,01 моль/л швидкість реакції дорівнює $5 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·хв.).

3. Період напівперетворення Ra дорівнює 19,7 хв. Скільки Ra залишиться з 35 мг через 2,5 год.?

4. У розчині, який містить 1 моль $SnCl_2$ і 2 моль $FeCl_3$ відбувається реакція за рівнянням:



В скільки разів зменшиться швидкість прямої реакції після того, як прореагує 0,65 моль $SnCl_2$?

5. Визначити порядок реакції $2CO = CO_2 + C$ за 310° С, якщо в одному випадку тиск при незмінному об'ємі за 30 хв. зменшився з $1,049 \cdot 10^5$ до $9,24 \cdot 10^4$ Па, а в другому за той же проміжок часу з $37,14 \cdot 10^4$ до $6,24 \cdot 10^4$ Па.

6. У скільки разів слід збільшити концентрацію речовини B у системі $2A(r) + B(r) \rightarrow A_2B(r)$, щоб при зменшенні



концентрації речовини A в 4 рази, швидкість реакції не змінилась?

7. Визначити час, протягом якого прореагує 9% метанолу, якщо змішати при 60°C 1 л 1М H_2O_2 з 1 л 0,5М розчину метанолу, $k = 0,7544 \text{ год}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8. Через деякий час після початку реакції $3A + B \rightarrow 2C + D$ концентрації речовин відповідно стали: $[A] = 0,03 \text{ моль/л}$; $[B] = 0,01 \text{ моль/л}$; $[C] = 0,008 \text{ моль/л}$. Які вихідні концентрації речовин A і B ?

9. Концентрація атомів Тритію (^3H) в повітрі $5 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л}$. Період напівперетворення біля 12 років. Через скільки років розпадеться 90% Тритію, який міститься в повітрі?

10. В системі $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ концентрацію CO збільшили від 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацію Cl_2 – від 0,02 до 0,06 моль/л. У скільки разів збільшилась швидкість реакції?



5. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

Дослідження показують, що хімічні реакції одночасно відбуваються в двох напрямках – у бік перетворення продуктів реакції і в бік розкладання продуктів реакції на початкові речовини. Внаслідок хімічної оборотності реакції не проходять до кінця. Отже, кожна хімічна реакція є оборотною.

Хімічні процеси, які ми називаємо необоротними, наприклад $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ в дійсності, значно зміщені вправо, тобто в рівноважній реакційній суміші містяться дуже малі (інколи невизначені) кількості початкових речовин.

Для агротехнології дуже важливо визначити умови досягнення системою стану рівноваги і, головне, визначити умови, за яких рівновага зміщується так, щоб був максимальний вихід необхідного продукту.

У загальному вигляді будь-яку оборотну хімічну реакцію можна записати таким чином:



де a, b, d, r – стехіометричні коефіцієнти відповідних речовин.



Реакція, яка протікає зліва направо (\rightarrow), називається **прямою**, а справа наліво (\leftarrow), – **зворотною**. З перебігом процесу швидкість прямої реакції зменшується, а швидкість зворотної реакції збільшується. Коли швидкості вирівнюються, настає **хімічна рівновага**. У початковий момент швидкість прямої реакції \vec{v} визначається початковими концентраціями речовин A і B й має максимальне значення, а швидкість зворотної реакції дорівнює 0. Із накопиченням продуктів реакції (речовин D і R) швидкість прямої реакції зменшується, а швидкість зворотної реакції, навпаки, збільшується. В якийсь момент часу настає стан рівноваги, тобто швидкість прямої реакції дорівнює швидкості зворотної.

Якщо в системі швидкість прямої реакції \vec{v} дорівнює швидкості зворотної реакції \bar{v} , то стан системи називається **рівноважним**:

$$\vec{v} = \bar{v}. \quad (5.2)$$

Рівняння (5.2) характеризує кінетичні умови хімічної рівноваги, а рівняння $\Delta G = 0$ – термодинамічні умови рівноваги. Нерівність $\Delta G < 0$ відповідає нерівності швидкостей $\vec{v} > \bar{v}$. За цих умов самовільно протікає пряма реакція, і в системі накопичуються продукти реакції. Відповідно до закону діючих мас швидкість прямої реакції \vec{v} пропорційна добутку концентрацій початкових речовин із урахуванням стехіометричних коефіцієнтів:

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

де C_A , C_B – концентрації початкових речовин; k_l – константа швидкості прямої реакції.

Навпаки, якщо $\Delta G > 0$, швидкість зворотної реакції більша, ніж швидкість прямої $\bar{v} > \vec{v}$. Самовільно, за цих умов, протікає зворотний процес, і концентрація продуктів реакції в системі зменшується. Швидкість зворотного процесу відповідно до того самого закону діючих мас також пропорційна добутку концентрацій продуктів реакції:

$$\bar{v} = \bar{k} \cdot C_D^d \cdot C_R^r,$$



де C_D, C_R – концентрації продуктів реакції; k_2 – константа швидкості зворотної реакції.

Враховуючи умови рівноваги, описані рівнянням (5.2), і підставивши відповідні значення швидкостей прямої й зворотної реакцій у це рівняння, запишемо рівність:

$$\vec{k} \cdot C_A^a \cdot C_B^b = \overleftarrow{k} \cdot C_D^d \cdot C_R^r. \quad (5.3)$$

Знайдемо відношення констант прямої й зворотної реакцій з рівняння (5.3):

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{C_D^d \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b}. \quad (5.4)$$

Відношення двох констант є також величиною сталою:

$$\frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = K_C$$

і називається **константою рівноваги**. Таким чином, за даної температури *константа рівноваги для оборотної реакції є величиною сталою і дорівнює відношенню констант швидкості прямого і зворотного процесів*.

Для розрахунків константи рівноваги необхідно знати **рівноважні концентрації** всіх реагуючих речовин.

Виходячи із закону діючих мас, для оборотних хімічних реакцій можна дати таке визначення **константи рівноваги**: за сталої температури відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій початкових речовин є величиною сталою і називається **константою рівноваги** K_C . Для реакції (5.1) константу рівноваги запишемо:

$$K_C = \frac{C_D^d \cdot C_R^r}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (5.5)$$

де a, b, d, r – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції; C_A, C_B, C_D, C_R – рівноважні концентрації відповідних речовин A, B, D, R . Рівняння (5.5) являє собою математичний запис закону діючих мас для оборотних реакцій.



Константа рівноваги залежить від природи речовин, температури і не залежить від початкових концентрацій речовин у системі.

Константу хімічної рівноваги можна визначити не лише через концентрації реагуючих речовин, але й іншим способом.

Розглянемо реакцію (5.1) вважаючи, що всі речовини в реакції знаходяться в газовій фазі. За сталої температури парціальний тиск речовини пропорційний її концентрації в газовій фазі. Виходячи з цього, запишемо константу рівноваги через парціальні тиски K_p :

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b}, \quad (5.6)$$

де p_A, p_B, p_D, p_R – парціальні тиски відповідних речовин.

Вважаючи, що гази ідеальні, за рівнянням Менделєєва-Клапейрона знайдемо:

$$p = \frac{nRT}{V} \quad \text{або} \quad p = C_M RT,$$

де C_M – концентрація в моль/л.

Підставимо значення p в рівняння (5.6) і одержимо:

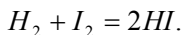
$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b} RT^{(d+r-a-b)}. \quad (5.7)$$

Порівняємо рівняння (5.5) й (5.7) і одержимо:

$$K_p = K_C \cdot RT^{(d+r-a-b)} \quad \text{або} \quad K_p = K_C \cdot RT^{\Delta n}, \quad (5.8)$$

де $\Delta n = (\sum n_i)_{\text{прод.}} - (\sum n_i)_{\text{поч.}}$ – зміна кількості моль газів у процесі перебігу реакції.

Числові значення K_p і K_C збігаються для реакцій, які відбуваються без зміни кількості моль, $\Delta n = 0$. Наприклад, $\Delta n = 0$ для реакції:



Якщо оборотна реакція протікає в **гетерогенній системі**, наприклад:



то константа рівноваги K_p визначається як відношення рівноважних парціальних тисків:



$$K_p = \frac{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}}$$

Оскільки кальцій карбонат та кальцій оксид знаходяться в конденсованому стані, й тиск насиченої пари за сталої температури є величиною сталою, то константа рівноваги буде визначатися рівнянням:

$$K_p = P_{CO_2}$$

Таким чином, константа рівноваги для даної реакції за будь-якої температури визначається рівноважним тиском карбон(IV) оксиду P_{CO_2} , який називається **пружністю дисоціації** або **тиском дисоціації**.

Пружність дисоціації залежить від температури, структури матеріалу та ступеня його дисперсності. При збільшенні ступеня дисперсності кальцій карбонату пружність дисоціації підвищується, а збільшення ступеня дисперсності кальцій оксиду супроводжується зменшенням пружності дисоціації, оскільки збільшується взаємодія між CaO і CO_2 . Залежність пружності дисоціації кальцій карбонату від температури наведена у таблиці 5.1. Пружність дисоціації для наведеної реакції зростає з підвищенням температури і не залежить від кількості речовин у конденсованих фазах.

Таблиця 5.1

Пружність дисоціації кальцій карбонату за різних температур

Температура, К	Пружність дисоціації, кПа	Температура, К	Пружність дисоціації, кПа
773	0,015	1153	101,300
873	0,315	1173	132,223
973	3,372	1273	361,214
1073	26,831	-	-

Реакції термічної дисоціації широко використовуються в промисловості для випалювання вапняку, магнезиту, доломіту. Випалювання, як правило, ведеться за атмосферного тиску, тому



велике значення має температура, за якої тиск дисоціації досягає 101,3 кПа. Таку температуру називають **температурою розкладання**. Для кальцій карбонату вона має значення 1153К. При досягненні температури розкладання починається інтенсивне розкладання кальцій карбонату, яке супроводжується виділенням значної кількості карбон(IV) оксиду. Подальше підвищення температури призводить до повного розкладання початкової кількості речовини.

Гетерогенні системи, до складу яких не входять ні газоподібні, ні рідкі фази, неможливо досліджувати за допомогою константи рівноваги.

Рівняння ізотерми хімічної реакції

Усі оборотні хімічні реакції відбуваються в напрямку досягнення рівноважного стану системи. Напрямок перебігу хімічної реакції можна встановити розрахунковим шляхом за будь-якого співвідношення концентрацій реагентів та продуктів реакції.

Оскільки у стані рівноваги параметри системи і термодинамічні потенціали є незмінними ($\Delta G = 0$ і $\Delta F = 0$), з'ясуємо зв'язок між зміною енергії Гіббса і константою рівноваги в процесі реакції. Стан рівноваги можна охарактеризувати величиною її константи, а вихідний стан – відношенням парціальних тисків або концентрацій:

$$A_{\max} = RT \ln K_p - RT \ln \frac{p_D^d \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (5.9)$$

Оскільки $A_{\max} = -\Delta G$, то

$$\Delta G = -RT \ln k_p + RT \ln \frac{p_D^d \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad (5.10)$$

$$\text{або } \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_D^d \cdot p_R^r}{p_A^a \cdot p_B^b}. \quad (5.11)$$

Наведені вище рівняння (5.10, 5.11) називають **рівняннями ізотерми хімічної реакції** або **рівняннями Вант-Гоффа**, а величину ΔG^0 – стандартною вільною енергією, яка дорівнює:



$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p. \quad (5.12)$$

Рівняння ізотерми хімічної реакції дозволяє визначити напрям перебігу хімічної реакції, якщо

$$\Delta G^0 < 0 \left(\ln \frac{P_D^d \cdot P_R^r}{P_A^a \cdot P_B^b} < \ln K_p \right), \quad \text{то самочинно відбувається пряма}$$

реакція; коли $\Delta G^0 > 0 \left(\ln \frac{P_D^d \cdot P_R^r}{P_A^a \cdot P_B^b} > \ln K_p \right)$, то самочинно відбува-

ється зворотна реакція і, нарешті, встановлюється стан рівноваги у випадку реалізації наступної умови:

$$\Delta G^0 = 0 \left(\ln \frac{P_D^d \cdot P_R^r}{P_A^a \cdot P_B^b} = \ln K_p \right). \quad \text{За рівнянням (5.12) можна}$$

обчислити константу хімічної рівноваги за стандартних умов:

$$\lg K_p = \frac{\Delta G^0}{2,303RT}. \quad (5.13)$$

Вплив тиску, концентрації та температури на хімічну рівновагу

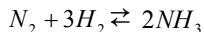
Система перебуває в стані хімічної рівноваги при незмінних температурі, концентрації реагентів і тиску (якщо хоча б один з реагентів – газ). Якщо ж змінити хоча б одну з цих умов, швидкості прямої та зворотної реакцій змінюються неоднаково, рівновага порушиться. Через деякий час знову настане рівновага, але вже за нових умов, рівноважні концентрації її учасників вже будуть іншими. Процес переходу системи з одного стану рівноваги в інший називається **зміщенням рівноваги**. Напрямок зміщення рівноваги визначається наступним чином: *якщо на систему, що знаходиться в рівновазі, чинити зовнішню дію, яка порушує рівновагу, в ній довільно відбуваються зміни, направлені на зменшення цієї дії*.

Цей закон відкрив Ле Шательє (1884 р.) при вивченні рівноважних процесів, а Г. Браун (1888 р.) довів його, виходячи з другого закону термодинаміки.

Розглянемо принцип Ле Шательє на конкретних прикладах. Якщо хімічна реакція за участю газів відбувається зі



зменшенням числа моль, то збільшення тиску сприятиме протіканню прямої реакції. Відповідно до принципу Ле Шательє, при збільшенні тиску рівновага зміщується в бік перебігу тієї реакції, для якої тиск буде меншим (менша кількість моль). Наприклад, реакція:



відбувається зі зменшенням тиску, оскільки замість 4 моль початкових речовин утворюється лише 2 моль газоподібних продуктів реакції (амоніаку). Для такої реакції підвищення тиску буде зміщувати рівновагу вправо, в бік утворення продуктів реакції. Запишемо константу рівноваги для цієї реакції:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3 p_{N_2}}$$

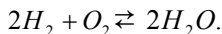
Припустимо, що загальний тиск підвищили в n разів ($n > 1$). Тоді нове співвідношення парціальних тисків цих газів буде:

$$K_p = \frac{(np_{NH_3})^2}{(np_{H_2})^3 np_{N_2}} \quad \text{або} \quad \frac{p_{NH_3}^2}{n^2 p_{H_2}^3 \cdot p_{N_2}} < K_p$$

Система прийде до стану рівноваги, коли відповідне співвідношення парціальних тисків дорівнюватиме K_p , а це станеться тоді, коли збільшиться чисельник і зменшиться знаменник у результаті зміщення рівноваги в бік продуктів реакції. З наведеного прикладу витікає загальний висновок: **для реакцій, що відбуваються зі зменшенням об'єму, підвищення тиску зміщує рівновагу в бік утворення продуктів реакції і, навпаки, для реакцій, які відбуваються зі збільшенням об'єму, підвищення тиску зміщує рівновагу в бік початкових речовин.**

Якщо в результаті прямої та зворотної реакції кількість моль газів в системі не змінюється ($H_2 + Cl_2 = 2 HCl$), зміна тиску на стан рівноваги в такій системі не впливає.

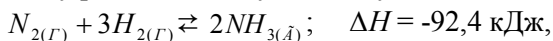
Зі збільшенням концентрації одного з компонентів у рівноважній суміші, реакція буде протікати в той бік, де концентрація цього компоненту зменшується. Хімічна реакція утворення води відбувається за рівнянням:



Якщо в рівноважну суміш ввести деяку кількість водяної пари, то рівновага зміститься вліво, тобто в бік розкладання водяної пари. Отже, *при збільшенні концентрації продуктів реакції рівновага зміщується в бік початкових речовин, і навпаки, при збільшенні концентрації початкових речовин рівновага зміщується в бік утворення продуктів реакції.*

Вплив температури. Усі хімічні реакції відбуваються зі зміною ентальпії, і в кожній оборотній реакції один із її напрямків відповідає екзотермічному процесу, а інший – ендотермічному.

Наприклад, у реакції синтезу амоніаку:



пряма реакція є екзотермічною, а зворотна – ендотермічною.

Вплив температури на константу хімічної рівноваги можна з'ясувати, аналізуючи рівняння Гіббса, Гельмгольца і ізотерми хімічної реакції (3.12, 3.13, 5.12), який для ізобарних процесів визначається рівнянням:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (5.14)$$

Для ізохорних процесів ця залежність набуває такого вигляду:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \quad (5.15)$$

Рівняння (5.14) називають **рівнянням ізобари**, а рівняння (5.15) – **рівнянням ізохори** хімічної реакції.

При підвищенні температури рівновага системи зміщується у напрямку ендотермічної реакції ($\Delta H > 0$), а при зниженні – у напрямку екзотермічної реакції ($\Delta H < 0$).

Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення термодинамічної рівноваги в системі. Що називають хімічною рівновагою? Які умови хімічної рівноваги в системі?

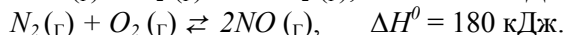
2. Сформулюйте закон діючих мас. Що є основною характеристикою хімічної рівноваги?



3. Константа рівноваги деякої реакції за 293К становить $5 \cdot 10^{-3}$, а за 1000К – $2 \cdot 10^{-6}$. Визначити знак ΔH^0 цієї реакції.

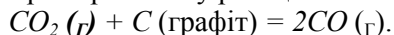
4. Для деякої довільної реакції $\Delta S^0 < 0$. Як буде змінюватися константа рівноваги з підвищенням температури?

5. В якому напрямку зміститься рівновага наступних реакцій:

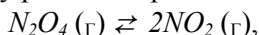


а) при зниженні температури; б) при підвищенні тиску.

6. Вказати якими змінами концентрації реагуючих речовин можна змістити вправо рівновагу реакції:

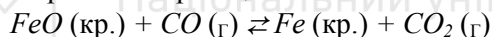


7. Знайти константу рівноваги реакції:



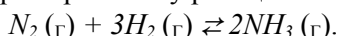
якщо початкова концентрація N_2O_4 складала 0,08 моль/л, а до моменту рівноваги продисоціювало 50% N_2O_4 .

8. Константа рівноваги реакції:



за деякої температури дорівнює 0,5. Знайти рівноважні концентрації CO і CO_2 , якщо початкові концентрації цих речовин склали: $C_{CO}^0 = 0,05$ моль/л; $C_{CO_2}^0 = 0,01$ моль/л.

9. Вказати якими змінами концентрацій реагуючих речовин можна змістити вправо рівновагу реакції:



10. Константа рівноваги реакції $A + B \rightleftharpoons C + D$ дорівнює одиниці. Початкова концентрація $C_A^0 = 0,02$ моль/л. Скільки відсотків речовини A вступило в реакцію, якщо початкова концентрація $C_B^0 = 0,02$ моль/л?

6. РОЗЧИНИ. ТЕРМОДИНАМІКА РОЗЧИНІВ

Розчини – фізико-хімічні системи.

Способи вираження складу розчинів

Системи, в яких одна речовина рівномірно розподілена у вигляді частинок в іншій, називають **дисперсними**. Якщо



розмір частинок менший за 1 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), то така система називається **істинним розчином**. Це однорідна (гомогенна) однофазна система, в якій подрібнена речовина знаходиться у вигляді молекул або йонів. **Розчин** – гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка складається з двох або більше компонентів, відносні кількості яких можуть змінюватись в широких межах.

Процес утворення розчину є проміжним між хімічним і фізичним процесами. Склад компонентів в розчинах може змінюватись безперервно. Оскільки розчини не мають сталого складу і до них не можна застосувати закони стехіометрії, то вони наближаються до механічних сумішей. Однорідність, значні об'єми і енергетичні ефекти, що супроводжують процес розчинення багатьох речовин, а також можливість хімічної взаємодії між компонентами розчину, наближають розчини до хімічних сполук. Тобто розчини займають проміжне положення між механічними сумішами і хімічними сполуками.

За агрегатним станом розрізняють рідкі, газоподібні та тверді розчини.

У розділі фізичної хімії розглядаються тільки рідкі розчини, які поділяються на: 1) розчини газів в рідинах; 2) розчини рідин у рідинах; 3) розчини твердих тіл в рідинах.

Найпоширенішими є рідкі розчини. Розчини складаються з розчинених речовин і розчинника. **Розчинником** вважають той компонент, який не змінює під час утворення розчину свого агрегатного стану. Якщо розчин утворюється внаслідок змішування газу з газом, рідини з рідиною, твердої речовини з твердою, розчинником вважають компонент, кількість якого переважає.

В природі найбільш «універсальним» розчинником є вода. Вона здатна розчинити велику кількість речовин з утворенням розчинів. Так, вода морів і океанів вміщує тисячі компонентів (йони металів, комплексні неорганічні йони, велику кількість органічних речовин тощо).

В організмах рослин, тварин, людини вміст води у різних тканинах і органах складає від 20 до 99,5%. Водні розчини (плазма крові, міжклітинна рідина) виконують роль



транспортної системи процесів живлення, продуктів метаболізму, антитіл, газів, ензимів тощо. Вони є активними учасниками реакцій окиснення – відновлення, гідролізу, гідратації, набухання, травлення, кровотворення, утворення секретів.

Унікальність води як розчинника пов'язана з її фізичними і хімічними властивостями. Молекули води зв'язані між собою водневими зв'язками, які утворюють угруповання – кластери (рис. 6.1).

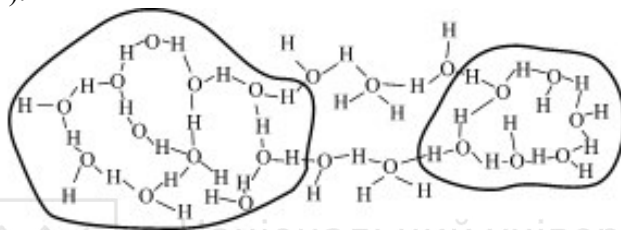


Рис. 6.1. Структура рідкої води у вигляді кластерів Френка-Віна

У зв'язку з цим вода має аномально високі значення температур плавлення і кипіння. Її густина у твердій фазі (льоду) значно менша за густину у рідкій фазі. Ця особливість не дає льоду опускатись на дно водоймищ і океанів, тому вони не замерзають повністю, що зумовило виникнення живих істот саме в розчині океанів. Таким чином, розчинник – вода, яка відіграє велику роль у всіх біохімічних процесах, що відбуваються в рослинах, ґрунтах водоймищах, в живих організмах, у більшості хімічних процесів, які застосовують в промисловості.

Важливою характеристикою розчину є склад та концентрація компонентів.

1. **Масова частка** – відношення (найчастіше у відсотках) маси розчиненої речовини m до маси розчину:

$$\omega\% = \frac{m}{m_{p-ну}} \cdot 100\%.$$

2. **Молярна концентрація** – відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину:



$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}, \text{ [моль/л].}$$

Якщо $C_M = 1$ моль/л, розчин називають одномолярним, якщо в 1 л розчину міститься 0,1 моль речовини, то його називають децимолярним, 0,01 моль – сантимольярним, 0,001 моль – мілімолярним. Приклади запису молярної концентрації:

$$C_M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,5 \text{ моль/л} \quad \text{або} \quad C_M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,5\text{M.}$$

3. **Молярна концентрація еквівалентів (нормальна концентрація)** – відношення кількості речовини еквівалентів розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$C_H = \frac{n_E}{V} = \frac{m}{M_E \cdot V}, \text{ [моль-екв/л].}$$

Приклади запису:

$$C_H(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ моль-екв/л} \quad \text{або} \quad C_H(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ н.}$$

Речовини реагують в кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам, тому об'єми розчинів реагуючих речовин обернено пропорційні їхнім нормальним концентраціям:

$$n_{E_1} = n_{E_2} \quad \text{тобто} \quad V_1 \cdot C_{H_1} = V_2 \cdot C_{H_2} \quad \text{або} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_1}}.$$

Це співвідношення використовують для обчислень в об'ємному аналізі.

4. **Молярна концентрація** – відношення кількості розчиненої речовини до маси розчинника:

$$C_m = \frac{n}{m_{p-ка}} \cdot 1000 = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_{p-ка}}, \text{ [моль/кг],}$$

де m – маса розчиненої речовини; M – молярна маса розчиненої речовини; $m_{p-ка}$ – маса розчинника.

5. **Мольна частка** – відношення кількості розчиненої речовини або розчинника до кількості всіх речовин, які складають розчин.

Мольна частка розчиненої речовини (N_2) і розчинника (N_1) відповідно дорівнюють:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2},$$



де n_1 – кількість речовини розчинника; n_2 – кількість розчиненої речовини.

6. **Титр розчину T** – маса речовини, що міститься в одному мілілітрі (кубічному сантиметрі) розчину [г/мл]. Наприклад, $T(H_2SO_4) = 0,1$ г/мл. Це означає, що в 1 мл розчину міститься 0,1 г H_2SO_4 .

Формули перерахунків з одних видів концентрацій на інші подано в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Співвідношення між різними видами концентрацій

Спосіб вираження концентрації	ω	C_M , (моль/л)	C_H , (моль-екв/л)	T , г/мл
Масова частка, ω	-	$\omega = \frac{C_M \cdot M}{10}$	$\omega = \frac{C_H \cdot M_E}{10 \cdot \rho}$	$\omega = \frac{100 \cdot T}{\rho}$
Молярна концентрація, C_M	$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M}$	-	$C_H = \frac{C_H}{z}$	$C_M = \frac{1000 \cdot T}{M}$
Нормальність, C_H	$C_H = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M_E}$	$C_H = C_H \cdot z$	-	$C_H = \frac{1000 \cdot T}{M_E}$
Титр, T	$T = \frac{\omega \cdot \rho}{100}$	$T = \frac{C_M \cdot M}{1000}$	$T = \frac{C_H \cdot M_E}{1000}$	-

Приклад. Розрахувати молярну концентрацію 1%-відсоткового розчину глюкози ($C_6H_{12}O_6$). Густина розчину дорівнює 1 г/см³.

Розв'язок.

1-й спосіб.

Молярна концентрація (C_M) – це відношення кількості моль розчиненої речовини n_B до об'єму розчину:

$$C_M = \frac{n_B}{V_{p-ну}} = \frac{m}{M \cdot V_{p-ну}},$$

де n_B – кількість моль розчиненої речовини; m – маса розчиненої



речовини, г; M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

Якщо маємо 1%-відсотковий, то в 100 г його міститься 1 г глюкози. Маса 1 л розчину дорівнює 1000 г. Вміст глюкози в 1 л

розчину дорівнює $m = \frac{1000 \cdot 1}{100} = 10$ г.

Оскільки $M(C_6H_{12}O_6) = 180$ г/моль, то кількість моль в 1 л роз-

чину дорівнює $n = \frac{10}{180} = 0,055$ моль. Отже, 1%-відсотковий

розчин глюкози має молярну концентрацію 0,055 моль/л.

П спосіб.

$$C_M = \frac{10 \rho \omega}{M} = \frac{10 \cdot 1 \cdot 1\%}{180} = 0,055 \text{ моль/л.}$$

Фізико-хімічна теорія розчинів

Фізична теорія розчинів, основоположниками якої були відомі фізико-хіміки Я. Вант-Гофф і С. Арреніус, розглядає процес розчинення як простий розподіл (диспергування) однієї речовини у всьому об'ємі іншої, і таким чином, властивості розчинів повинні залежати тільки від концентрації розчиненої речовини. Згідно фізичної теорії розчинник – це індиферентне середовище, в якому хаотично розподілені частинки розчиненої речовини.

Згідно фізико-хімічної теорії розчинів, основи якої заклав Д. Менделєєв, між компонентами розчину відбувається фізико-хімічна взаємодія, тобто утворення й існування розчину неможливі без взаємодії між усіма частками, що його утворюють. Розчин є динамічною системою, між компонентами якої відбувається безперервний обмін.

Основними положеннями такої теорії є: а) рівноцінність компонентів розчину (розчиненої речовини і розчинника); б) в результаті взаємодії між структурними одиницями розчиненої речовини і розчинника утворюються комплекси змінного складу – сольвати (від лат. *solvent* – розчинник) або гідрати (від лат. *hydro* – вода), а процес їх утворення називається **сольватацією**



або **гідратацією**. Через це теорію було названо **хімічною** або **сольватною (гідратною), теорією розчинення**.

Існування сольватів (гідратів) в розчині підтверджується виділенням сполук з розчинів у вигляді кристалосольватів або кристалогідратів. Так, якщо розчинити у воді безводні солі, наприклад $CuSO_4$, Na_2SO_4 , $Mg(ClO_4)_2$, то потім з розчину вони виділяються у вигляді кристалогідратів складу: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

Про утворення гідратів можна спостерігати за зовнішніми змінами, які відбуваються з розчинами, наприклад за зміною забарвлення розчину при розчиненні (білий купрум(II) сульфат $CuSO_4$ утворює блакитні розчини, а синій безводний $CoCl_2$ – рожеві розчини).

Розчинність речовин і теплові ефекти під час розчинення

Процес переходу речовини, яку розчиняють, у товщу розчинника називається **розчиненням**. Розчинення відбувається згідно з законами дифузії. Іноді процес розчинення кожної речовини у воді супроводжується або виділенням, або поглинанням тепла, внаслідок чого одержуваний розчин або нагрівається, або охолоджується. Так, при розчиненні лугів (кристалічних) $NaOH$ і KOH , безводного $CaCl_2$ і багатьох інших речовин спостерігається сильне нагрівання розчину, а при розчиненні NH_4NO_3 спостерігається сильне охолодження розчину, теплота поглинається ($\Delta H = +26,48$ кДж/моль).

Кількість теплоти, яка поглинається або виділяється при розчиненні одного моль речовини, називають **теплотою розчинення** цієї речовини або **тепловим ефектом розчинення**.

Здатність речовин розчинятись при дотику з розчинником залежить від зміни енергії Гіббса ΔG . Ця величина визначається різницею:

$$\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m, \quad (6.1)$$

де ΔH_m – інтегральна теплота розчинення; ΔS_m – зміна ентропії.

Інтегральною теплотою розчинення називається кількість теплоти, яка виділяється або поглинається при розчиненні одного моля речовини в такій кількості розчинника, при якій утворюється розчин певної концентрації. Інтегральна теплота



розчинення залежить від концентрації одержаного розчину та температури розчинення.

Рушійною силою процесу розчинення є зменшення вільної енергії Гіббса (ізобарно-ізотермічного потенціалу) розчину порівняно з вільною енергією вихідних складових розчину ($\Delta G < 0$).

Рівняння (6.1) відображує співвідношення величин зміни ентальпії або теплового ефекту розчинення (ΔH_m), ентропії (ΔS_m) в процесі розчинення: $\Delta H_m > 0$, $\Delta H_m < 0$, $\Delta S_m > 0$. Однак під час розчинення газів у воді ентальпія і ентропія змінюються таким чином:

$$\Delta H_m < 0, \quad \Delta S_m < 0.$$

Тепловий ефект розчинення (екзо- або ендотермічний) залежить від двох величин: 1) енергії кристалічних ґраток речовини; 2) енергії взаємодії розчиненої речовини з структурними одиницями розчинника (ентальпія сольватації). Процес розчинення супроводжується спочатку руйнуванням ґраток речовини (витрачається енергія, яка дорівнює по величині енергії кристалічних ґраток речовини, але протилежна за знаком) і сольватацією. Якщо позначити енергію кристалічних ґраток E , а ентальпію сольватації ΔH_1 , то теплота розчинення ΔH_m дорівнюватиме алгебраїчній сумі цих протилежних енергетичних ефектів:

$$\Delta H_m = -E + \Delta H_1.$$

З цього рівняння витікає, що розчинення відбувається з виділенням теплоти (*екзоефект*), якщо ентальпія сольватації більша за енергію кристалічних ґраток, тобто $\Delta H_1 > E$. При $E > \Delta H_1$ розчинення супроводжується поглинанням теплоти (*ендоефект*). Прикладами ендотермічних процесів є розчинення KNO_3 , NH_4NO_3 , $NaCl$, KCl , $KNCS$ тощо. Навпаки, розчинення кислот H_2SO_4 , HNO_3 , HCl і лугів $NaOH$, KOH відбувається з виділенням теплоти.

Розчинність різних речовин в одному і тому самому розчиннику може коливатись у досить широких межах. При розчиненні кристала в рідині відділення структурних одиниць від поверхні твердої речовини відбувається за рахунок їх власного коливального руху і притягання з боку структурних



одиниць розчинника. Молекули або йони, які перейшли в розчин, стикаючись з поверхнею ще нерозчиненої речовини, знову притягаються до неї і входять до складу її кристалів. Через деякий час встановлюється динамічна рівновага, при якій в одиницю часу стільки ж молекул (йонів) розчиняється, скільки виділяється з розчину.

Розчин, який перебуває в рівновазі з розчиненою речовиною, називають **насиченим**. Насичений розчин характеризується стійкою рівновагою розчину з надлишком розчиненої речовини за даної температури:

нерозчинена речовина \rightleftharpoons речовина в розчині.

Насиченим розчином називається розчин, який знаходиться в рівновазі з твердою фазою розчиненої речовини і містить максимальну кількість речовини, яка може розчинитися в даній кількості розчинника за даної температури. Насичені розчини є термодинамічно стійкими.

Якщо розчин містить менше розчиненої речовини, ніж необхідно для насичення, то такий розчин називається **ненасиченим**. У ненасичених розчинах межа насичення не досягнута, але, змінюючи, наприклад, температуру розчину, можна її досягти. Ненасичені розчини є термодинамічно нестійкими.

Перенасиченим називають розчин, який містить розчиненої речовини більше, ніж це відповідає розчинності цієї речовини за даної температури. Проте на відміну від насичених розчинів, які є термодинамічно стабільними системами, перенасичені розчини – метастабільні (нестійкі) системи. Вони утворюються при повільному і обережному охолодженні насичених розчинів деяких речовин. Тому при внесенні в такий розчин затравки у вигляді кристала тієї ж самої речовини, яка утворює перенасичений розчин, або іншої речовини з подібною кристалічною формою, в осад випадає (кристалізується) надлишок цієї речовини, а розчин стає насиченим (стабільним), в ньому встановлюється рівновага:

осад \rightleftharpoons розчинена речовина (розчин).



Дуже легко утворюють перенасичені розчини глауберова сіль $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, натрій ацетат – вода (1/3) $CH_3COONa \cdot 3H_2O$.

Для одержання перенасиченого розчину необхідно спочатку одержати насичений розчин за температури $90-100^\circ C$, а потім його обережно охолодити до кімнатної температури.

Мірою розчинності речовини може слугувати вміст її в насиченому розчині. Тому розчинність можна виражати так, як і склад розчину. **Розчинність** або **коефіцієнт розчинності** виражають числом одиниць маси безводної речовини, яка може розчинитись за даної температури в 100 г розчинника з утворенням насиченого розчину:

$$k = \frac{m(\text{реч.}) \cdot 100}{m(p - \text{ка})}$$

Розчинність газів у рідинах. Розчинність газів залежить від їх природи, характеру рідини, а також від температури і тиску.

Процес розчинення газів у воді екзотермічний, тобто з підвищенням температури розчинність газів зменшується.

При розчиненні газу в рідині встановлюється рівновага:



При цьому об'єм системи значно зменшується, тому підвищення тиску повинно призводити до зсуву рівноваги вправо, тобто до збільшення розчинності газу. Ця залежність виражається **законом Генрі**: *маса газу, що розчиняється при сталій температурі в даному об'ємі рідини, прямо пропорційна парціальному тиску газу, тобто розчинність газу в рідині прямо пропорційна його тиску над газом.* Математично закон Генрі можна записати так:

$$m = kP,$$

де m – концентрація газу; P – тиск над розчином; k – коефіцієнт пропорційності, що залежить від природи газу.

При нагріванні розчинність газів у воді різко зменшується, а при збільшенні тиску, навпаки, збільшується. Кип'ятінням розчину можна практично повністю позбавитися розчинених в рідині газів.

В цілому закон справедливий для ідеальних газів, проте погано діє в разі невеликих тисків. За умови високого тиску

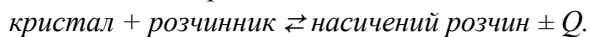


розчинність газів не має чіткої залежності від тиску, особливо для високих температур.

Розчинність суміші газів визначається **законом Генрі-Дальтона**: *розчинність кожної складової суміші у рідині пропорційна парціальному тиску даної частини над розчином.*

Внаслідок різної розчинності компонентів, які утворюють газову суміш, хімічний склад вільного та рівноважного з ним розчиненого газу неоднаковий.

Розчинність твердих речовин. При розчиненні твердих речовин встановлюється рівновага:



Застосовуючи принцип Ле Шательє до цієї рівноваги, робимо висновок, що в тих випадках, коли речовина розчиняється з поглинанням теплоти, підвищення температури призводить до збільшення її розчинності і, навпаки.

З підвищенням температури розчинність більшості твердих речовин збільшується, причому для деяких речовин дуже різко, а для деяких – зовсім мало. Так, наприклад, для натрій хлориду $NaCl$ розчинність мало змінюється зі зміною температури і становить за звичайної температури 36 г (на 100 г води), а за $100^{\circ}C$ – 39 г. Для калійної селітри KNO_3 , навпаки, розчинність дуже різко збільшується із зміною температури і становить за звичайної температури 31,5 г, а за $100^{\circ}C$ – 245 г.

Розчинність твердих речовин практично не залежить від тиску.

За розчинністю у воді тверді речовини поділяються на *добре розчинні, малорозчинні і практично нерозчинні*. Прикладом добре розчинних речовин можуть бути $MgCl_2$, Na_2CO_3 і $AgNO_3$, розчинність яких (у грамах на 100 г води з утворенням насиченого розчину) за звичайної температури дорівнює відповідно 20 г, 54 г і 215 г.

Взагалі добре розчинними називають такі речовини, розчинність яких за звичайної температури більша 10 г. Малорозчинними називають такі речовини, розчинність яких за звичайної температури менша 1 г, а практично нерозчинними такі, розчинність яких менша 0,01 г. Прикладом малорозчинних речовин є $CaSO_4$, розчинність якого становить 0,21 г, $Ca(OH)_2$,



розчинність якого – 0,16 г. До практично нерозчинних речовин належать $BaSO_4$, $AgCl$, $CaCO_3$, кварцовий пісок SiO_2 . Абсолютно нерозчинних речовин немає.

Кінетика розчинення твердих речовин. Під час розчинення твердих речовин рідка фаза завжди переміщується відносно твердої поверхні речовини, що розчиняється. Це відбувається внаслідок того, що густина рідкої фази неоднакова біля твердої поверхні і далі від неї. Тому розчинені частинки речовини переносяться рідиною в масу розчину, а молекули розчинника проникають (дифундують) до твердої поверхні, яка розчиняється. Такий процес називають **дифузійним**.

Підвищення температури на 10К збільшує швидкість розчинення у 1,5-2 рази.

Інтенсивність розчинення залежить від площі поверхні контакту фаз S . Наприклад, чим менший розмір мають кристали, тим швидше вони розчиняються.

Залежність розчинності електролітів від йонної сили розчину

Основи теорії сильних електролітів, які розроблені П. Дебаєм і Е. Хюккелем, придатні лише для розведених розчинів сильних електролітів до концентрації не вище ніж $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

За теорією кожний центральний йон оточений йонною сферою, що складається з негативно і позитивно заряджених йонів. Сумарний заряд йонів і йонної сфери дорівнює за величиною і протилежний за знаком заряду центрального йону.

Коефіцієнт активності γ_i пов'язаний з активністю речовини a_i і концентрацією C_i , наступним рівнянням:

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i. \quad (6.2)$$

Мірою електролітичної взаємодії між йонами в розчині є йонна сила I :

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2, \quad (6.3)$$

яка залежить від концентрації і зарядів йонів z_i , що знаходяться в розчині.

У загальному випадку:



$$I = \frac{1}{2}([Kt]z_{Kt}^2 + [An]z_{An}^2 + \dots), \quad (6.4)$$

де $[Kt]$, $[An]$ – концентрації відповідно катіонів і аніонів, моль/л;
 z_{Kt} , z_{An} – заряди йонів.

Залежність коефіцієнта активності йону від йонної сили розведеного розчину виражається рівнянням Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = 0,509 z_i^2 \sqrt{I}, \quad (6.5)$$

а у випадку водних розчинів сильних одно-одновалентних електролітів з концентрацією до $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л за рівнянням:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,016 \sqrt{C_e}, \quad (6.6)$$

де C_e – концентрація електроліту.

Йонна сила для розчинів одно-одновалентних електролітів ($LiCl$, $NaCl$) дорівнює:

$$I = \frac{1}{2}(C \cdot 1^2 + C \cdot 1^2) = C, \quad (6.7)$$

для одно-двовалентних (Li_2SO_4 , Na_2SO_4) і дво-одновалентних ($CaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$):

$$I = \frac{1}{2}(C \cdot 2^2 + 2C \cdot 1^2) = 3C, \quad (6.8)$$

для дво-двовалентних ($CuSO_4$, $ZnSO_4$):

$$I = \frac{1}{2}(C \cdot 2^2 + C \cdot 2^2) = 4C, \quad (6.9)$$

а для одно-тривалентних (K_3PO_4) і три-одновалентних ($AlCl_3$):

$$I = \frac{1}{2}(C \cdot 3^2 + 3C \cdot 1^2) = 6C. \quad (6.10)$$

Внаслідок сильної гідратації катіонів і слабкої гідратації великих полівалентних аніонів електроліти з багатовалентними катіонами мають вищі коефіцієнти активності, ніж аналогічні електроліти з полівалентними аніонами:

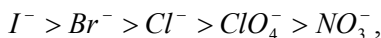
$$\gamma_{Zn^{2+}} > \gamma_{SO_4^{2-}}; \quad \gamma_{Al^{3+}} > \gamma_{PO_4^{3-}}.$$

З однаковими аніонами коефіцієнти активності електролітів зменшуються зі збільшенням заряду катіона:

$$\gamma_{K^+} > \gamma_{Ca^{2+}} > \gamma_{Al^{3+}}; \quad \gamma_{Fe^{2+}} > \gamma_{Fe^{3+}}.$$

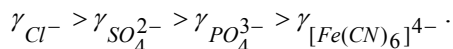


Коефіцієнти активності електролітів, які утворені одновалентними катіоном і аніоном, зменшуються в такому ряду:



якщо електроліти утворені одновалентними катіонами ... Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ .

У випадку однакових катіонів коефіцієнти активності знижуються зі збільшенням заряду аніона:



З одно-одновалентних електролітів з однаковими аніонами найбільші коефіцієнти активності мають кислоти, а коефіцієнт активності гідроксидів змінюється в зворотному порядку ніж одновалентних катіонів.

Зі зростанням концентрації розведених розчинів електролітів коефіцієнт активності зменшується.

У сильно розведеному розчині важкорозчинного електроліту, коли:

$$I \rightarrow 0,$$

процес розчинення вже не залежить від йонної сили розчину, при добавленні до нього добре розчинного сильного електроліту відбувається збільшення не тільки йонної сили розчину, а і розчинності важкорозчинного електроліту.

Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення дисперсної системи та розчину. Сформулюйте основні положення фізико-хімічної теорії розчинів.

2. Що називають тепловим ефектом розчинення і від яких чинників він залежить?

3. В 100 см^3 води розчинили 2,5 г цукру. Визначити масову частку розчиненої речовини.

4. Розрахувати молярність 48-відсоткового розчину H_2SO_4 . Густина розчину – $1,380 \text{ г/см}^3$.



5. 6,037н. розчин хлоридної кислоти має густину $1,10 \text{ г/см}^3$. Визначити масову частку HCl у розчині.
6. Визначити нормальну, молярну, моляльну концен-трацію 91,0-відсоткового розчину H_2SO_4 . Густина розчину – $1,825 \text{ г/см}^3$.
7. Визначити моляльність 4,7М розчину $NaOH$, густина якого $1,175 \text{ г/см}^3$.
8. Визначити мольні частки $NaOH$ та H_2O в 40%-від-сотковому розчині $NaOH$.
9. Визначити молярність 0,5-відсоткового розчину $NaOH$. Густина розчину – 1 г/см^3 .
10. Що таке йонна сила розчину? Розрахуйте йонну силу в $0,05 \text{ М}$ розчині натрій фосфату.



7. ФАЗОВІ РІВНОВАГИ

Фазові рівноваги

Особливий інтерес викликають системи, які складаються з декількох речовин та фаз. Речовини, які входять до складу термодинамічних систем, можуть перебувати у різних агрегатних станах, утворюючи при цьому одну або більше фаз. Рівновагу, яка встановлюється в гомогенних системах, називають *гомогенною*, а в гетерогенних системах – *гетерогенною* або *фазовою*.

Головні положення вчення про фазові рівноваги в гетерогенних системах були розроблені Дж. Гіббсом, М. Курнаковим, В. Аносовим, С. Погодіним, Ю. Фіалковим, С. Міскіджяном тощо. Вчення про фазові рівноваги важливе для агрохімії і екології, оскільки більшість природних об'єктів (грунт, природні води) є гетерогенними системами.

Фазові рівноваги – рівноваги, що спостерігаються в гетерогенних системах, в яких не відбуваються хімічні реакції, а мають місце лише фазові переходи.

Фаза (Φ) – сукупність усіх частин системи, які мають однаковий склад та однакові термодинамічні властивості, але відділені одна від одної поверхнею поділу.



За кількістю фаз термодинамічні системи поділяють на одно-, дво-, три- та багатofазні.

Для того, щоб охарактеризувати сукупні властивості гетерогенних систем треба ввести ще два поняття:

складова – індивідуальна хімічна речовина, яку можна виділити з системи і при цьому вона існуватиме самостійно;

компонент (K) – мінімальна кількість складових, необхідна та достатня для утворення всіх можливих фаз даної системи, яка знаходиться у рівновазі.

Слід відзначити, що в гетерогенній системі можливим є проходження процесів без будь-якої взаємодії між фазами з утворенням нових речовин. Таким чином, з точки зору понять «фаза», «складова» та «компонент» слід чітко розрізняти наступні моменти:

1. Якщо у системі не відбувається хімічна реакція, то кількість компонентів дорівнює кількості складових.

2. Якщо, окрім фазових перетворень, мають місце ще й хімічні реакції, то кількість компонентів дорівнює різниці між кількістю складових та числом хімічних рівнянь реакцій, які можуть відбуватися між її компонентами.

Система, що складається з $CaCO_3$, CaO і CO_2 (3 складових) є двокомпонентною, бо в ній можлива реакція:



За кількістю компонентів системи поділяють на одно-, дво-, три-та багатокomпонентні.

Іноді складові системи неможливо описати за допомогою рівняння стану ідеального газу ($pV = \frac{m}{M}RT$). У таких випадках звертаються до поняття **ступінь вільності (варіантність)**.

Ступінь вільності – один з декількох параметрів системи, що перебуває у стані рівноваги, зміна якого не викликає утворення інших фаз або знищення вже існуючих.

Але у практичних розрахунках та при аналізі термодинамічних гетерогенних систем, що перебувають у стані рівноваги, більш важливим параметром є **число ступенів вільності**.



Число ступенів вільності (C) – це кількість незалежних параметрів системи, яке визначається як різниця між загальною кількістю параметрів, що характеризують стан системи та кількістю рівнянь, що пов'язують концентрації компонентів.

За числом ступенів вільності системи поділяють на інваріантні ($C = 0$), одно- ($C = 1$), дво- ($C = 2$)... багатоваріантні ($C = n$).

Правило фаз Гіббса

Розглянемо систему, що складається з Φ фаз та K компонентів. Припустимо, що на систему діють два незалежних зовнішніх параметра, наприклад тиск p та температура T . Тоді число ступенів вільності у цій системі визначається як:

$$C = K - \Phi + 2. \quad (7.1)$$

Ця формула є математичним записом **правила фаз Гіббса**: у термодинамічній системі, що перебуває у стані рівноваги, на яку з усіх можливих факторів діють тільки тиск та температура, число термодинамічних ступенів вільності визначається різницею між кількістю компонентів K та кількістю фаз Φ плюс 2.

Якщо кількість факторів, які діють на систему, довільна, то рівняння (7.1) матиме вигляд:

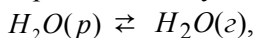
$$C = K - \Phi + n. \quad (7.2)$$

Рівновага в однокомпонентних системах

Розглянемо застосування правила фаз Гіббса для аналізу термодинамічних однокомпонентних систем. Найбільш типовою та відомою системою цього типу є вода, діаграма стану якої наведена на рис. 7.1.

Лінії АО та ВО і СО поділяють площину Р-Т діаграми на три зони, які відповідають трьом агрегатним станам води: Т – тверде тіло (лід), Р – рідина та Г – газоподібний стан або пара. Ці криві відповідають рівновазі, що існує між двома суміжними фазами.

Крива СО характеризує залежність тиску насиченої пари води від температури і відповідає всій сукупності можливих у системі моноваріантних рівноваг стану:



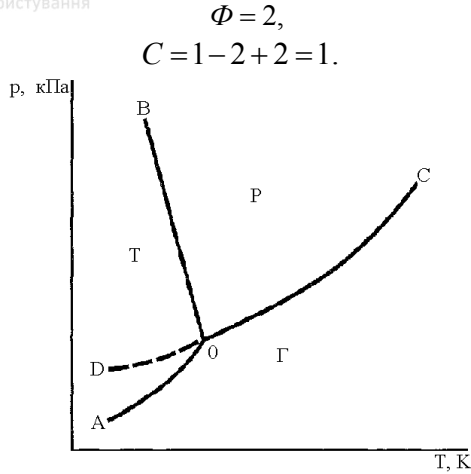
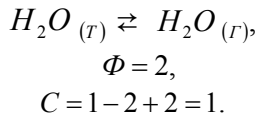


Рис. 7.1. Діаграма стану води

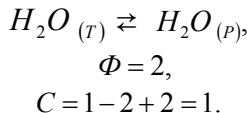
Це означає, що з двох параметрів системи (p і T) незалежним може бути лише один. Найчастіше незалежним параметром вважають температуру, а тиск – залежним параметром. Такий перехід, що відбувається за сталої температури, називають **кипінням**.

Крива АО відображає сукупність термодинамічних рівноваг типу:



Вона характеризує процес випаровування твердої речовини, який називають **сублімацією**.

Крива ОВ описує сукупність моноваріантних термодинамічних рівноваг типу:



У цьому випадку незалежним параметром зручніше вважати тиск, а залежним температуру. Нахил кривої ОВ вліво пов'язаний з тим, що густина води після її топлення

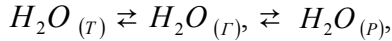


збільшуватися (при помірних тисках). Вона характеризує процес **топлення** речовини.

Крива OD описує переохолодження в системі (метастабільні стани рівноваги):

$$p(H_2O)_p > p(H_2O)_T.$$

Точка O на діаграмі відображає стан системи, при якому в термодинамічній рівновазі знаходяться три фази:



$$\Phi = 3,$$

$$C = 1 - 3 + 2 = 0.$$

У цій точці система нонваріантна. Потрійна точка має точно визначені координати, які для води дорівнюють: $t = 0,01^\circ \text{C}$, $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Якщо змінити величину одного з параметрів, трифазова система перетворюється в одно- або двофазову.

Приклад. Визначити кількість ступенів вільності системи, де в рівновазі перебувають CaCO_3 , CO_2 і CaO .



Кількість компонентів зменшується на кількість хімічних реакцій, що відбувається у системі, тобто $3 - 1 = 2$. За правилом фаз Гіббса кількість ступенів вільності $C = K - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$.

Рівноваги рідин з газовою фазою. Рухомі рівноваги у атмосферному повітрі

За характером зміни різних параметрів атмосферу розділяють на 5 шарів: тропосферу, стратосферу, мезосферу, термосферу, екзосферу. **Тропосфера** – найближчий до поверхні Землі шар повітря і тому вивчений найкраще. З віддаленням від поверхні Землі температура повітря весь час знижується і у верхніх шарах тропосфери вона досягає -550°C .

З основних компонентів атмосфери найбільше змінюється вміст у повітрі водяної пари. Відносний вміст водяної пари може змінюватися в межах від 0,1% – у холодному сухому повітрі до 4% – у теплому вологому повітрі (рис. 7.2). Водяна пара від земної поверхні не піднімається в атмосфері вище рівня тропосфери, тобто вище 20 км.

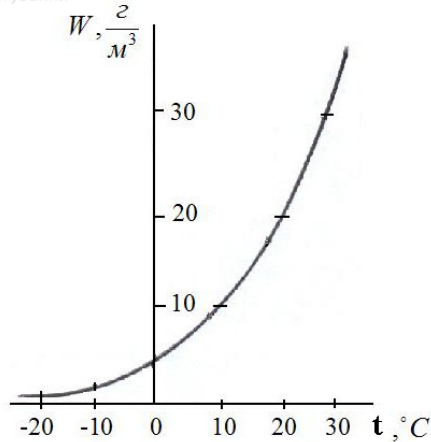


Рис. 7.2. Вміст водяної пари в повітрі (w) в залежності від температури ($P = 101,325$ кПа)

Найбільш потужним джерелом притоку водяної пари в атмосферу є випаровування води. За рік з поверхні води й суходолу випаровується $5 \cdot 10^{14}$ т води. Проте майже уся водяна пара в атмосфері повертається на земну поверхню у вигляді опадів.

З висотою в атмосфері змінюється не лише температура і вміст водяної пари, але також атмосферний тиск, густина повітря, його склад й деякі інші характеристики.

За законом розподілу Лапласа розподіленню газів в атмосфері відповідає рівняння:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgh}{kT}\right), \quad (7.3)$$

де ρ_0 – густина газу на висоті $h = 0$, яку можна задавати довільно; ρ – густина газу на висоті h ; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – константа Больцмана; T – абсолютна температура повітря; $m = 1,66 \cdot 10^{-24}$ г – одиниця атомної маси; g – прискорення вільного падіння, $9,81$ м/с².

Приймаючи, що

$$H = \frac{kT}{\mu mg},$$



де H – атмосферна шкала висот; μ – середня молекулярна маса повітря, масо рівняння, які відповідають експоненціальному зменшенню атмосферного тиску P і густини повітря ρ зі збільшенням висоти h :

$$P = P_0 \exp - \frac{h - h_0}{H}, \quad (7.4)$$

$$\rho = m\mu \frac{P}{kT}, \quad (7.5)$$

де P_0 – атмосферний тиск на висоті h_0 .

Атмосферний тиск біля поверхні Землі становить близько 760, на висоті 10 км – 200, а на висоті 20 км – 54 мм рт.ст.

За наведеними рівняннями легко вирахувати, що при $H = 8$ км (середнє значення атмосферної шкали висот поблизу земної поверхні) у шарі атмосфери нижче 5,5 км зосереджена половина усієї маси атмосфери. 90% її розташовується нижче 16 км, а 99% – нижче 30 км.

Висока відносна концентрація водяної пари в атмосфері приводить до її конденсації з утворенням хмар, туманів, опадів. Значну частину водяної пари в тропосфері – до висот 1-2 км конденсують пилинки, які піднімаються вітром з поверхні ґрунту, а також дуже дрібні кристалики солі, що виникають у повітрі під час підняття з поверхні морів і океанів в атмосферу величезної кількості дрібних краплин солоної води.

Діаграми рівноваги рідина-пара в бінарних системах.

Закони Коновалова

Для ідеальних розчинів вплив їх складу на тиск пари і температуру кипіння визначається **законом Рауля**: для розведених розчинів тиск насиченої пари розчинника над розчином пропорційний його молярній частці в розчині або відносно зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює молярній частці розчиненої речовини в розчині.

Математично цей закон можна записати так:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n}{n + n_0},$$



де P_0 – тиск насиченої пари над чистим розчинником; P – тиск насиченої пари над розчином; n_0 – число моль розчинника; n – число моль розчиненої речовини; $\Delta P = P_0 - P$ – зниження тиску пари; $\Delta P/P_0$ – відносне зниження тиску пари над розчином; $\frac{n}{n+n_0}$ – мольна частка розчиненої речовини.

Враховуючи це можна записати:

$$\Delta P = P_0 \frac{n}{n+n_0}.$$

Для розведених розчинів, коли $n_0 \gg n$, рівняння спрощується:

$$\Delta P = P_0 \frac{n}{n_0}.$$

Враховуючи коефіцієнт активності і активність розчинника це рівняння можна записати так:

$$P = \gamma a_0 P_0,$$

де a_0 – активність розчинника; γ – коефіцієнт активності.

Закон Рауля не виконується для реальних розчинів. Про це свідчить відхилення коефіцієнта активності від одиниці, що пов'язано з наявністю фізичних і хімічних процесів.

Реальні розчини, з якими доводиться працювати на практиці, більшою або меншою мірою відрізняються за властивостями від ідеальних розчинів. У реальних розчинах спостерігаються **позитивні** або **негативні** відхилення від ідеальності. За позитивних відхилень криві тиску пари вище прямих, що властиві ідеальним розчинам (рис. 7.3, а). За негативних відхилень спостерігається зворотна картина (рис. 7.3, б). Крім того, утворення реальних розчинів супроводжується зміненням об'єму та виділенням або поглинанням тепла.

Відхилення пов'язані з багатьма причинами. Найважливіша з них – зміни у міжмолекулярній взаємодії при утворенні розчину. Позначимо структурні одиниці одного компонента через A , іншого через B . До утворення розчину були тільки взаємодії $A - A$ і $B - B$. При утворенні розчину частина з них замінюється на взаємодію $A - B$. Якщо енергія взаємодії різних



молекул за абсолютною величиною менша від енергії взаємодії однакових, то на утворення розчину треба затратити тепло, тобто тепло буде поглинатися, об'єм розчину збільшуватися і будуть спостерігатися позитивні відхилення від закону Рауля. Навпаки, якщо енергія взаємодії різних молекул більша, ніж у однакових, то при утворенні розчину тепло буде виділятися, об'єм зменшуватися та будуть спостерігатися негативні відхилення від закону Рауля.

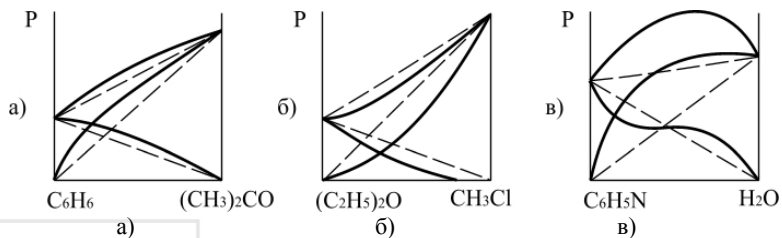


Рис. 7.3. Тиск пари систем: а – бензен-ацетон; б – диетиловий етер-хлорметан; в – піридин-вода

Прикладами розчинів з позитивними відхиленнями від законів Рауля є: бензен – ацетон; вода – метанол.

На рисунку 7.3, а зображена діаграма P – склад для одного з таких розчинів (бензен–ацетон). При малих концентраціях бензену (в правій частині діаграми) тиск насиченої пари ацетону (розчинник) підкоряється закону Рауля, а тиск розчиненої речовини – бензену підкоряється **закону Генрі**. В лівій частині діаграми, тобто при малих концентраціях ацетону, чітко вираженої області гранично розведених розчинів не спостерігається.

До розчинів з негативними відхиленнями від законів Рауля відносяться такі розчини: вода – нітратна кислота, хлороформ-ацетон, хлороформ – диетиловий етер. Діаграма тиску пари системи хлороформ – диетиловий етер показана на рис. 7.3, б.

Зміна знаку відхилення від **закону Рауля-Генрі** спостерігається, наприклад, в розчині піридин-вода (рис. 7.3, в). В інтервалі концентрацій піридину 0-50% спостерігаються



позитивні, а при більших концентраціях – негативні відхилення від закону Рауля.

Закони Коновалова встановлюють зв'язок між зміною складу розчину та насиченої пари бінарної системи зі змінами температури або тиску.

Перший закон Коновалова (1881 р.) описує процес фракційної перегонки. **Фракційна перегонка** – процес розділення розчину, що складається з двох або кількох взаєморозчинних рідин, на чисті компоненти. Фракційна перегонка базується на різниці в складі рівноважних розчину та пари.

Розглянемо фазову діаграму за постійної температури для бінарної системи в координатах склад – тиск (рис 7.4, а):

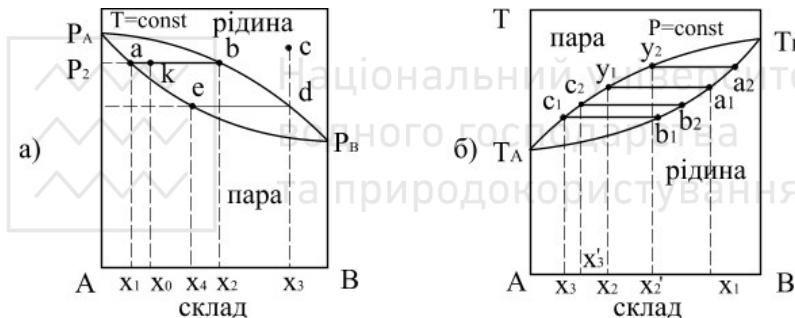


Рис. 7.4. Схематичні діаграми склад-тиск (а) і температура – склад (б) бінарної системи

Верхня крива відображає залежність тиску насиченої пари від складу рідини, а нижня крива – залежність тиску насиченої пари від складу пари. Цими кривими площа діаграми розділяється на три поля. Верхнє поле охоплює значення x і P , при яких існує тільки одна рідка фаза – розчин змінного складу. Нижнє поле відповідає газовій суміші змінного складу. Поле, що знаходиться між двома кривими, відповідає двофазній системі – розчину і насиченій парі. Верхня крива називається **віткою рідини**, нижня крива – **віткою пари**. Фігуративна точка K , яка лежить між двома вітками, характеризується двома рівноважними фазами, склад яких визначається точками a і b ,



що лежать на перетині ізобари. Точка a характеризує склад насиченої пари, а точка b – склад розчину, тобто відповідно x_1 і x_2 .

Кількісний склад рідкої і пароподібної фаз може бути визначений графічно. Так, для фігуративної точки K згідно з **правилом важеля** відношення мас двох фаз дорівнює:

$$\frac{n}{1-n} = \frac{x_2 - x_0}{x_0 - x_1},$$

де n і $(1-n)$ – число моль пари і рідини відповідно; $(x_2 - x_0)$ і $(x_0 - x_1)$ – довжина відрізків, на які пряма ab ділиться фігуративною точкою K .

При ізотермічному стискуванні ненасиченої пари складу x_1 фігуративна точка системи рухається вгору вертикально, конденсація пари починається в точці a при тиску P_2 . Перші краплини рідини мають склад x_2 ; рідина, що утворюється містить менше компоненту A , ніж пара, яка конденсується.

При ізотермічному зменшенні тиску рідина складу x_3 (фігуративна точка C) починає випаровуватись в точці d , утворюючи пару складу x_4 (точка e); пара, що утворюється містить більше компоненту A , ніж рідина, яка випаровується.

Тобто, насичена пара порівняно з рівноважним розчином збагачена тим компонентом (A), додавання якого до розчину підвищує тиск насиченої пари над розчином або знижує температуру його кипіння (**перший закон Коновалова**).

Явище випаровування і конденсації можна розглядати за допомогою ізобарної діаграми температура кипіння – склад розчину (рис. 7.4, б). Верхнє поле на діаграмі $T - x$ відповідає парі, а нижнє – рідині. Верхня крива – вітка пари, а нижня крива – вітка рідини.

Якщо вихідну суміш складу x_1 нагрівати при постійному зовнішньому тиску до кипіння (точка a_1), перші порції пари, яким відповідає точка y_1 , мають склад x_2 . При подальшому випаровуванні змінюється склад рідини (точка a_2) і пари (точка y_2) і т.д. Конденсація цієї пари дає рідку фракцію складу x_2 .

Повторюючи ці операції можна отримати подальші фракції майже до чистого компонента B .



Другий закон Коновалова (1881 р.) описує розчини з відхиленнями від властивостей ідеальних розчинів і пояснює існування азеотропних розчинів, склад яких при перегонці не змінюється.

Екстремуми на кривих повного тиску пари відповідають такому рівноваги розчину і насиченої пари, при якому склад обох фаз однаковий.

При значних відхиленнях тиску пари від лінійної залежності у випадку негативного відхилення на ізотермах з'являється мінімум (рис. 7.5, а), а при позитивному відхиленні – максимум (рис. 7.6, а).

В точці мінімуму та максимуму розчин і пара мають однаковий склад. При перегонці розчин відганяється, як чиста рідина, за постійної температури. Розчин такого складу називається **азеотропним**. Прикладом азеотропних розчинів є хлоридна кислота, водні розчини нітратної кислоти, етанолу тощо.

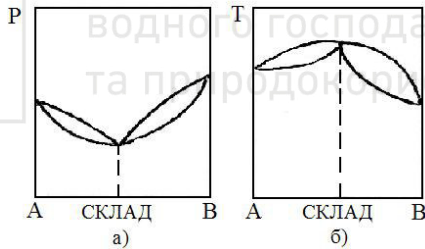


Рис. 7.5. Діаграма склад – $P(a)$ і склад – $T(b)$. Негативне відхилення від лінійної залежності з мінімумом тиску пари

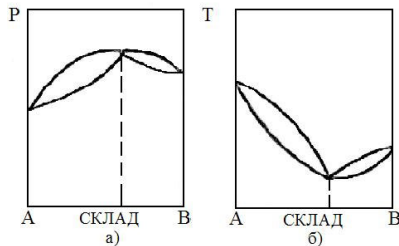


Рис. 7.6. Діаграми склад $P(a)$ і склад $T(b)$. Позитивне відхилення від лінійної залежності з максимумом тиску пари



Азеотропи з мінімальною температурою кипіння: вода – етанол, ацетон – метанол, бензин – ацетатна кислота тощо. Азеотропи з максимальною температурою кипіння: хлороформ – ацетон, вода – мурашина кислота, вода – гідроген фторид.

Третій закон Коновалова: за постійної температури або тиску зміна складу розчину і насиченої пари відбувається в одному напрямку (симбатно).

Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення таким поняттям: фаза, складова, компонент, ступінь вільності, число ступенів вільності.
2. Наведіть формулювання правила фаз Гіббса та поясність його на прикладах.
3. На прикладі діаграми стану води покажіть застосування правила фаз Гіббса.
4. Приведіть діаграми стану розчинів рідких летких речовин (склад – тиск пари; склад – температура) з негативним і позитивним відхиленням від законів Рауля.
5. В чому полягає перший закон Коновалова? Поясніть це на діаграмах: склад – температура кипіння і склад – тиск пари.
6. Що описує другий закон Коновалова?
7. Які розчини називаються азеотропними? Наведіть приклади таких розчинів.
8. Сформулюйте третій закон Коновалова.
9. Розгляньте процес перегонки розчину за діаграмою температура кипіння – склад бінарної суміші.
10. У чому полягає суть правила важеля?

8. ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ТА ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ. ДІАГРАМА СТАНУ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ СИСТЕМИ

Багатокомпонентні системи, що утворюють кілька фаз, вивчаються за допомогою фізико-хімічного аналізу.

В основі **фізико-хімічного аналізу** лежить вивчення залежності складу системи (або інших параметрів стану:



температури, тиску) від її фізичних властивостей (густини, в'язкості, електропровідності тощо). Експериментально знайдені залежності зображуються у вигляді діаграм, стану в координатах склад-властивість. Вивчення діаграм стану дозволяє з'ясувати характер взаємодії компонентів системи, а також дізнатися про хімічний склад і межі існування фаз.

Для сучасного фізико-хімічного аналізу характерним є широке застосування термодинамічних методів, математичного моделювання фазових діаграм складних систем із застосуванням комп'ютерних технологій, розвиток досліджень за екстремальних значень температур, тиску, збільшення числа компонентів досліджуваних систем. Фізико-хімічний аналіз – один з основних методів дослідження сплавів металів, розчинів та розплавів солей, органічних речовин, мінералів, напівпровідників тощо.

Дослідження діаграм, засноване на принципах безперервності й відповідності, запропоноване М. Карнауховим. Відповідно до принципу безперервності при безупинній зміні параметрів, що визначають стан системи (тиск, температура, концентрація), властивості її окремих фаз змінюються також безупинно доти, поки не зміниться число або характер її фаз. З появою нових або зникненням існуючих фаз властивості системи змінюються стрибкоподібно.

Згідно з принципом відповідності кожній фазі або кожному комплексу рівноважних фаз відповідає на діаграмі визначений геометричний образ.

Одним з найбільш розповсюджених видів фізико-хімічного аналізу є **термічний аналіз**, що являє собою сукупність експериментальних методів визначення температури, при якій у рівноважній системі змінюється число фаз. Метод термічного аналізу заснований на побудові кривих охолодження. Криві, які зображують залежність температури системи від часу при охолодженні, називаються **кривими охолодження**.

На рис. 8.1 зображені криві охолодження чистих компонентів і розплавів різного складу у двокомпонентній системі.

Крива 1 характеризує охолодження чистого компонента А. Спочатку температура знижується майже зі сталою швидкістю



до температури кристалізації t_1 . При температурі кристалізації t_1 виділяється теплота, яка компенсує відведення теплоти. Температура лишається сталою доти, поки весь розплав (рідина) не перетвориться у тверду фазу. На кривій охолодження цьому процесу відповідає горизонтальна (паралельна вісі складу) лінія. Після повної кристалізації при зниженні температури відбувається охолодження твердої фази, яке характеризується плавною кривою.

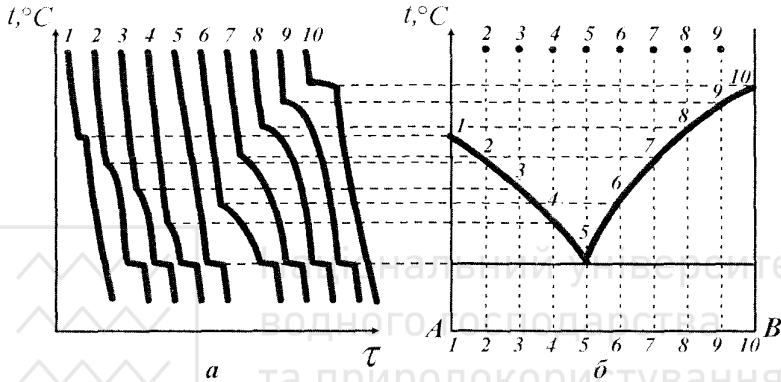


Рис. 8.1. Схема побудови діаграми стану двокомпонентної системи

Подібний хід має крива 10, яка характеризує охолодження чистого компонента B . Точка t_{10} відповідає температурі плавлення чистого компонента B .

Далі готують кілька розплавів з двох компонентів різного складу: 2, 3...9. Чим більше беруть для аналізу розплавів заданого складу, тим більш точно можна побудувати діаграму стану.

При охолодженні розплаву, склад якого відповідає точці 2 спочатку спостерігається майже стала швидкість охолодження до температури t_2 . При t_2 починається процес кристалізації компонента A з розплаву (точка 2), що супроводжується виділенням теплоти, яка знижує швидкість охолодження і на кривій в точці t_2 спостерігається заломлення. Заломлення на кривих охолодження свідчать про зміну числа фаз у системі.

При зниженні температури до точки t_5 на кривій утворюється горизонтальна лінія, оскільки відбувається одночасна



кристалізація двох компонентів A та B з розплаву й система стає трифазною ($C = 0$). Температура лишається сталою до повної кристалізації розплаву й переходу системи у двофазну (кристали A і B). Подальше зниження температури проходить знову плавно.

Так само відбувається кристалізація всіх розплавів іншого складу (криві 3,4...9). Криві охолодження відрізняються лише температурою, при якій згідно з початком кристалізації починається заломлення, оскільки система з однофазної стає двофазною. На всіх кривих охолодження, крім заломлення, також присутня горизонтальна лінія за тієї самої сталої t_5 , яка в усіх випадках пов'язана з одночасною кристалізацією двох компонентів з розплаву.

Крива 5 відрізняється від інших тим, що, подібно до кристалізації чистих компонентів, не має заломлення і характеризується лише (горизонтальною лінією) сталою t_5 , яка відповідає одночасній кристалізації двох компонентів з розплаву.

Спроектуювавши температури, які відповідають заломленню, всіх кривих на діаграму $t = f(\text{складу})$ одержують діаграму стану з евтектикою.

Двокомпонентні системи

Вивчення діаграм стану двокомпонентних систем має велике практичне значення у фармації, будівництві, металургії, металознавстві та інших галузях.

При переходах з рідкого у твердий стан двокомпонентні системи можуть утворювати механічні суміші, тверді розчини або хімічні сполуки. Двокомпонентні системи характеризуються чотирма термодинамічними параметрами: температурою, тиском і концентраціями обох компонентів. Для побудови діаграми стану такої системи потрібні чотири координати. Але, якщо концентрацію компонентів A і B виражати в процентах або мольних частках, то діаграму можна легко звести до тримірної. Точки на координатній вісі складу такої діаграми визначатимуть відносні кількості обох компонентів. Наприклад, якщо будь-яка точка відповідає 60% компонента A , то вона відповідає також



40% компонента *B*. Або, якщо точка відповідає 0,25 мольної частки компонента *A*, то вона одночасно відповідає 0,75 мольної частки компонента *B*.

Таким чином, концентрацію обох компонентів можна визначати на одній координаті й діаграма стану стає тримірною (три вісі – тиску, температури та складу). Для систем, у яких речовини знаходяться в конденсованому стані, немає потреби розглядати невеликі зміни, що викликають зміни тиску. Тому для спрощення діаграм припустимо, що тиск у системі не змінюється $p = const$. Тоді для побудови діаграми стану досить двох координат – температури і складу.

За правилом фаз число ступенів вільності для двокомпонентних систем буде на один менше, оскільки $p = const$:

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

Діаграма стану системи, яка не утворює твердих розчинів і хімічних сполук (діаграма з простою евтектикою)

Фазові діаграми цього типу є найбільш поширеними у термічному аналізі і характерні для систем неізоморфних речовин, наприклад, таких як: свинець – стибій, камфора – бензойна кислота, калій хлорид – літій хлорид тощо. Типова діаграма подібних систем за сталого тиску наведена на рис. 8.2.

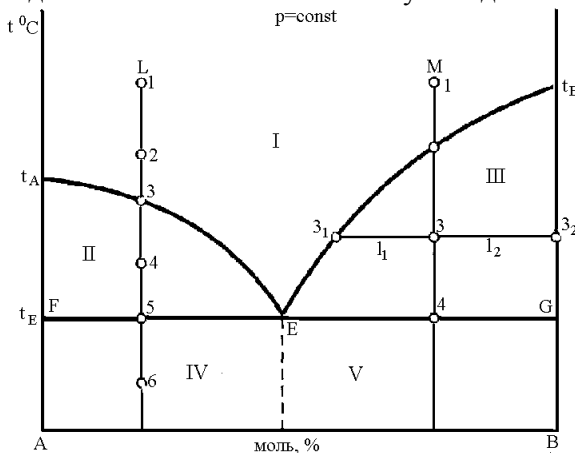


Рис. 8.2 Діаграма плавлення двокомпонентної системи з простою евтектикою



На цій діаграмі t_A – температура плавлення кристалічної речовини A , t_B – температура плавлення чистої речовини B , лінія FEG – **лінія солідуса** (в лат. *solid* – твердий). **Лінією солідуса** називають геометричне місце точок на фазовій діаграмі, яке відповідає температурі кристалізації відповідного сплаву.

Точка E , яка відповідає перетину кривих t_{AE} та t_{BE} , показує температуру та склад сплаву, який одночасно знаходиться в рівновазі з кристалами речовин A і B . Цю точку називають **евтектичною**. Розплав, що відповідає точці E – є **евтектичним**, а температура t_E – **евтектична**. Таким чином, розплав, що знаходиться у рівновазі з кристалами обох компонентів ($C = 0$) за сталого значення температури (точка E) і який має сталий склад, називають **рідкою евтектичною сумішшю**.

Криву $t_{AE}t_B$ називають **лінією ліквідусу** (від лат. *liquor* – рідина). Це геометричне місце точок на фазовій діаграмі, яке відповідає температурам початку кристалізації відповідних сплавів. Вище лінії ліквідусу система перебуває в рідкому стані у вигляді ненасиченого розплаву. Будь-яку точку на діаграмі називають **фігуративною**.

Розглянемо поля фазової діаграми (I-V), обмежені лініями солідуса і ліквідусу.

Фазове поле I. Система є однофазною (розплав компонентів A і B). Склад двокомпонентного розплаву визначається відповідною фігуративною точкою L_1 , L_2 . Відповідно до правил фаз Гіббса число ступенів вільності (C) дорівнює $C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 1 = 2$. Це свідчить про те, що, можна довільно (у певних межах) змінювати обидва параметри (t і C – концентрація) без зміни числа фаз, тобто система є біваріантною.

Фазове поле II. Система двофазна і складається з твердої фази (кристали компонента A) та рідкої – розплав компонентів A і B . Вона є моноваріантною: $C = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - 2 = 1$, тобто без зміни числа фаз у системі можна змінювати лише один з параметрів – T або концентрацію.

Фазове поле III аналогічне фазовому полю II. Система двофазна, складається з кристалів компонентів B та розплаву компонентів A і B і є моноваріантною.



Фазові поля IV і V. Система двофазна: поле IV складається з крупних кристалів компонента A і дрібних кристалів компонентів A і B ; поле V – з крупних кристалів компонента B і дрібних кристалів компонентів A і B . Оскільки у твердому стані речовини A і B взаємно нерозчинні, то поняття концентрації у цьому випадку застосувати неможливо і єдиним ступенем вільності може бути лише температура ($C = 1$).

Точка E. Ця фігуративна точка системи знаходиться на лінії солідусу наведеної вище діаграми. Система перебуває у стані евтектичної рівноваги, є трифазною і складається з кристалів компонентів A і B та рідкої фази евтектичного складу. Згідно з правилом фаз $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Це означає, що жоден з параметрів системи не можна змінювати без порушення фазового стану системи. Такий стан системи називають нонваріантним.

Розглянемо процес охолодження розплаву, склад якого заданий фігуративною точкою 1 (лінія L , охолодження до евтектичного розплаву з поля I у поле IV). У цій точці складовий розплаву відповідає конкретна температура. Система біваріантна, поблизу точки 1 можна довільно змінювати як температуру, так і склад системи. Те саме можна робити з розплавом, що відповідає фігуративній точці 2, але температура розплаву буде нижча.

Точка 3 знаходиться на лінії ліквідусу. Система двофазова і моноваріантна. При подальшому зниженні температури (точка 4) відбувається кристалізація з розплаву компонента A і він збагачується компонентом B . Система залишається двофазною і моноваріантною.

Фігуративна точка 5 знаходиться на лінії солідусу, система перебуває в стані евтектичної рівноваги, вона трифазна і нонваріантна.

У точці 6 система двофазна, складається з кристалів компонентів A і B , які можуть бути у вигляді суміші або у вигляді єдиного кристала. Система моноваріантна.

Визначення співвідношення мас рівноважних фаз. Діаграма стану дозволяє за правилом важеля визначити у межах



фазових полів II і III кількісне співвідношення фаз для конкретно заданої точки.

Правило важеля: якщо через точку, яка відповідає складу гетерогенної подвійної системи, провести лінію, паралельну вісі складу, то вона відсікає в рівноважній області відрізки, обернено пропорційні відносній кількості кожної з фаз.

Наприклад, у точці 3 система складається з розплаву складу 3 та кристалів чистого компонента B (3_2). Якщо відома загальна маса системи ($m_{заг.}$), тоді $m_{заг.} = m_p + m_{кр.}$. Довжини плечей важеля (l_1 і l_2) можуть бути виражені в будь-яких одиницях. Правило важеля зводиться до того, що моменти, які повертають важель, урівноважені. За таких умов матеріальний баланс компонента B обчислюють так:

$$m_p = m_{заг.} - m_{кр.},$$

$$(m_{заг.} - m_{кр.}) \cdot l_1 = m_{кр.} \cdot l_2,$$

$$m_{кр.} = m_{заг.} \cdot \frac{l_1}{(l_1 + l_2)}.$$



Питання для самоконтролю

1. З якою метою використовується термічний аналіз? Як його проводять?
2. Наведіть приклади побудови діаграм плавкості за допомогою кривих охолодження.
3. Що називається евтектикою, евтектичною температурою?
4. Дайте аналіз діаграм плавкості з простою евтектикою.
5. Що називають лініями ліквідусу та солідусу?
6. У чому полягає суть правила важеля?
7. Що визначають за правилом важеля?
8. Способи вираження і графічного зображення складу двокомпонентних систем. Що таке фігуративна точка?
9. Що називають розчином? Наведіть приклади рідких, твердих та газоподібних розчинів?
10. Чому дорівнює кількість компонентів у системі, що складається з O_2 , C і CO_2 ?



РОЗДІЛ II. ОСНОВИ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ

9. ФІЗИКО-ХІМІЯ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ. АДСОРБЦІЯ

Колоїдна хімія – це наука, яка вивчає фізико-хімічні властивості гетерогенних високодисперсних систем і високомолекулярних сполук та процеси, які в них відбуваються.

Термін «колоїди», що означає «класподібні» (від грецького *kola* – клей), був введений у 1861 році шотландським хіміком Т. Гремом.

Керування фізико-хімічними явищами на межі поділу дисперсних фаз дозволяє вирішити такі задачі, як закріплення ґрунтів (зниження їх осідання і утворення плавунів), регулювання процесами структуроутворення в глинистих суспензіях, які застосовують при свердлуванні, забезпечення рухливості і незлипання ниток, коли їх прядуть, зниження водопотреби цементних розчинів і маслопотреби фарб, або, наприклад, забезпечення доброї адгезії бітуму до гравію, щепеню в асфальтобетоні.

На межі поділу фаз у живих істотах та рослинах відбуваються біохімічні процеси обміну і синтезу речовин, ферментативні реакції і інші процеси, які пов'язані з життєдіяльністю організмів та рослин.

В системах з дуже розвинутою поверхнею поділу фаз важливе значення мають поверхневі явища, які залежать від природи речовини і величини поверхні. *Поверхневі явища* – це процеси, які відбуваються на межі поділу фаз гетерогенних систем. До них відносяться адсорбція, флотація, миюча та мастильна дії та інші, які мають не тільки теоретичний інтерес, але й велике значення у житті, техніці.

Поверхневі явища зумовлені тим, що в поверхневих шарах на міжфазних межах внаслідок різного складу та будови фаз, що стикаються, і відповідно через різницю у зв'язках поверхневих атомів і молекул зі сторони однієї і іншої фази існує ненасичене поле міжатомних, міжмолекулярних сил. Внаслідок цього атоми і молекули в поверхневих шарах утворюють особливу



структуру, а речовина приймає особливий стан, який відрізняється за властивостями від її стану в об'ємах фаз: температурою плавлення, кипіння, реакційною здатністю. Стан речовини в поверхневих шарах, який характеризується особливими властивостями, – це визначення *колоїдного стану*. Отже, **колоїдна хімія** – це наука про колоїдний стан речовини.

З курсу фізичної хімії відомо, що якщо одна речовина в більш або менш подрібненому (дисперсному) стані рівномірно розподілена в масі іншої речовини, то систему називають **дисперсною**. Подрібнену речовину називають **дисперсною фазою**, а середовище, в якому вона розподілена – **дисперсійним середовищем**. Так, глина у воді – це система, яка складається із зважених дрібних частинок глини – дисперсної фази і води – дисперсійного середовища.

Для характеристики і класифікації різних дисперсних систем введені поняття **дисперсності та гетерогенності**.

Гетерогенність або **багатофазність** – це ознака, яка вказує на наявність міжфазної поверхні, тобто поверхневого шару – основного об'єкта колоїдної хімії. Це ознака, яка визначає наявність поверхні поділу, обумовлює характерні властивості цих об'єктів.

Дисперсність визначається розмірами та геометрією тіл. **Дисперсність** – характеристика розмірів частинок в дисперсних системах. Кількісною характеристикою дисперсності речовини є **ступінь дисперсності D** . Це величина, обернена розміру дисперсних частинок a :

$$D = \frac{1}{a}, (\text{м}^{-1}).$$

Розмір частинок або ступінь дисперсності речовини характеризується величиною **питомої поверхні S_{num}** , яка дорівнює загальній поверхні S , що зазнала подрібнення, поділена на об'єм речовини V :

$$S_{\text{num}} = \frac{S}{V}, (\text{м}^{-1}),$$

де S і V – відповідно сумарні поверхня і об'єм дисперсної фази.

Питома поверхня – це сумарна поверхня всіх частинок речовини, загальний об'єм яких становить 1 см^3 . Кількісні



співвідношення між D і S_{num} для частинок різних форм залежать тільки від їх розміру. Для систем, що складаються з частинок сферичної форми з діаметром d :

$$S_{num} = \frac{S}{V} = \frac{\pi d^2}{\pi d^3 / 6} = 6d^{-1} = 6D.$$

Для частинок кубічної форми (l – ребро куба):

$$S_{num} = \frac{S}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = 6l^{-1}.$$

В загальному випадку:

$$S_{num} = k \cdot \frac{1}{a} = kD, \quad (9.1)$$

де k – коефіцієнт, що залежить від форми частинок.

Отже, питома поверхня прямо пропорційна дисперсності D і обернено пропорційна розміру частинок a . Чим менші розміри частинок, тим більша дисперсність і питома поверхня. З підвищенням дисперсності системи її питома поверхня різко збільшується. Так, наприклад, для системи, що складається з кубічних частинок об'ємом 1 см^3 , при зменшенні лінійного розміру частинки від 1 см до 10^{-6} см питома поверхня системи збільшиться у 1 мільйон разів.

Наявність розвинутої поверхні в колоїдних розчинах пояснює фізико-хімічні особливості цих систем. Тому можна сказати, що **колоїдна хімія – фізична хімія дисперсних систем і поверхневих явищ.**

Молекули поверхневого шару колоїдних частинок як і рідин мають частину ненасичених, невикористаних сил зчеплення, які володіють надлишковою енергією. Ця надлишкова енергія молекул поверхневого шару називається **вільною поверхневою енергією** (рис. 9.1).

В будь-якому золі міститься велика кількість колоїдних часточок, тому сумарна поверхня поділу фаз дуже велика і колоїди мають величезний запас вільної поверхневої енергії.

В системах, які мають залишок вільної енергії, можуть самовільно відбуватися процеси, які знижують запас цієї енергії. Оскільки $F = \sigma S$, то зменшення поверхневої енергії можливо в



результаті або зменшення поверхневого натягу σ , або зменшення поверхні S .

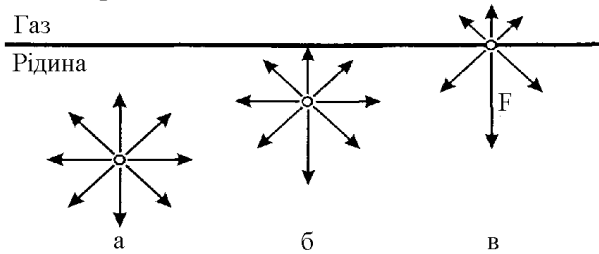


Рис. 9.1. Молекулярні сили, які діють на молекули у поверхньому шарі (в) та об'ємі рідини (а, б)

Прагнення до зменшення сумарної поверхні S для колоїдних частинок виявляється в самоукрупненні – **коагуляції**, для чистих рідин – в кулеподібній формі крапель. Поверхневий натяг σ може бути зменшений за рахунок притягання до поверхні колоїдної часточки молекул, атомів або йонів з навколишнього середовища.

Концентрування газоподібної або розчиненої речовини на межі поділу фаз – на поверхні твердого тіла або рідини – називається **адсорбцією**. Це процес самочинної зміни концентрації одного з компонентів гетерогенної системи на поверхні поділу фаз.

Речовина, яка здатна поглинати (адсорбувати) іншу речовину на своїй поверхні, називається **адсорбентом**. Речовина, яка поглинається, називається **адсорбтивом**.

Адсорбція обумовлена наявністю адсорбційних сил, які мають різну природу. Прийнято розрізняти міжмолекулярні і хімічні (йонні, ковалентні) сили взаємодії між частинками, які знаходяться на поверхні. Залежно від природи адсорбційних сил розрізняють два види адсорбції: фізичну, або ван-дер-ваальсівську та хімічну адсорбцію, або хемосорбцію.

В деяких випадках поглинання, яке почалося на поверхні, розповсюджується в глибину поглинача. Такий процес називається **абсорбцією**. Якщо поглинання супроводжується хімічною взаємодією адсорбтиву з адсорбентом, яка приводить



до утворення хімічних сполук з індивідуальними властивостями (**адсорбату**), то такий процес називається **хемосорбцією**.

Прикладом хемосорбції є поглинання CO_2 натронним вапном (сумішшю $NaOH$ і $Ca(OH)_2$).

Адсорбція, абсорбція і хемосорбція об'єднуються загальним поняттям **сорбції**. До сорбції відносять також **капілярну концентрацію**, яка визначається поглинанням і концентруванням твердими пористими адсорбентами газів і парів. Найбільше значення має адсорбція.

Процес адсорбції зворотній. Частинки в адсорбційних шарах не закріплені жорстко, вони роблять коливальні рухи, наближуючись до поверхні адсорбенту, та віддаляючись від неї. Деякі з них можуть виходити за межі дій сил адсорбенту. В такому випадку спостерігається зворотній процес – **десорбція**, тобто відрив структурних одиниць, адсорбованих речовин від поверхні адсорбенту і відхід їх в навколишній простір.

З часом система переходить в стан рівноваги:

адсорбція \rightleftharpoons десорбція.

Адсорбція носить вибірковий характер. Так, наприклад, активоване вугілля добре поглинає хлор, але не адсорбує чадний газ. Тому не можна користуватись звичайними протигазами при гасінні пожеж, оскільки в зоні пожеж багато CO – чадного газу.

Процес адсорбції екзотермічний, тому згідно з принципом Ле Шательє з ростом температури адсорбція зменшується. Адсорбція характеризується малою енергією активації, тобто, низьким енергетичним бар'єром, і великою швидкістю її перебігу.

Адсорбція на межі поділу рідина-газ.

Рівняння Гіббса і Шишковського

Різні речовини, розчиняючись в одній і тій же рідині, можуть або знижувати, або підвищувати її поверхневий натяг. Речовини, які знижують поверхневий натяг і адсорбуються на даній поверхні поділу називаються **поверхнево-активними (ПАР)**. При додаванні ПАР до розчинника відбувається самочинне накопичення ПАР у поверхневому шарі рідини, що призводить до зниження σ . До таких речовин (по відношенню до



води) належать, наприклад, жирні кислоти, спирти, кетони, мила, білки.

Речовини, які призводять до підвищення або, частіше, не впливають на поверхневий натяг і не адсорбуються на даній поверхні, називаються **поверхнево-інактивними (ПАР)** або **поверхнево-неактивними речовинами**. Їх молекули намагаються перейти з поверхні рідини в об'єм розчину, тому їхня концентрація в поверхневому шарі буде меншою ніж в об'ємі розчину. По відношенню до води поверхнево-інактивними є неорганічні солі, кислоти, луги і деякі органічні речовини.

Для адсорбції з водних розчинів велике значення має наявність у молекул розчиненої речовини полярних гідрофільних (тобто тих, що «люблять» воду) і неполярних гідрофобних (тобто тих, що «лякаються води») груп (рис. 9.2).

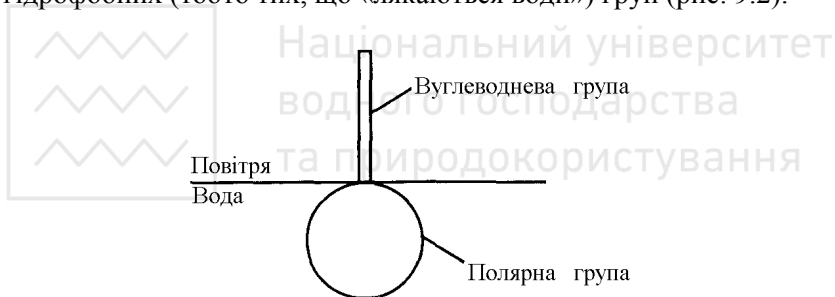


Рис. 9.2. Схема будови та орієнтація молекул ПАР на поверхні води

До полярних груп відносяться: $-CHO$, $-OH$, $-NH_2$, $-SH$, $-COOH$ тощо. До неполярних – вуглеводневі ланцюги і цикли.

Поверхнева активність, а значить і здатність до адсорбції речовини залежить від природи полярної групи, будови молекули і довжини вуглеводневого ланцюга. Збільшення довжини вуглеводневого радикала в жирних кислотах на групу $-CH_2-$ збільшує їхню здатність до адсорбції в 3,2 рази (**правило Траубе-Дюкло**).

На поверхні поділу фаз дефільні молекули поверхнево-активних речовин орієнтуються, причому їх полярні групи напрямлені до більш полярної, а неполярні – до менш полярної фази (рис. 9.2). Так, наприклад, якщо у воді розчинити мило



$C_{17}H_{35}COONa$, то неполярний вуглеводневий радикал $C_{17}H_{35}$ – буде знаходитись у повітрі, а полярна частина $-COONa$ – у воді. В бензені, який є неполярною рідиною, орієнтація молекул мила буде протилежною: до бензену напрямлений радикал, а полярна група $-COONa$ – у повітря.

Адсорбція ПАР на поверхні рідин полегшує спінування та емульгування, підвищує міцність піни, стійкість емульсії тощо.

Молекули ПАР мають досить великі, але слабо взаємодіючі між собою неполярні частини, тому завжди:

$$\sigma_{ПАР} < \sigma_{H_2O}.$$

Внаслідок цього молекули ПАР частково або повністю витискують із поверхневого шару полярні молекули води, тобто відбувається адсорбція ПАР. Величина адсорбції дорівнює різниці концентрацій адсорбату в поверхневому шарі і в об'ємі межуючих фаз. Вона позначається літерою Γ і вимірюється моль/м².

Механізм процесу адсорбції описує **рівняння Гіббса**, яке встановлює зв'язок між поверхневим натягом, концентрацією розчиненої речовини та надлишком її у поверхневому шарі Γ :

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (9.3)$$

де C – загальна концентрація розчину, моль/м³; R – газова стала 8,314 Дж/моль К; T – абсолютна температура, К; $\pm \frac{d\sigma}{dC}$ – зміна

поверхневого натягу зі зміною концентрації ПАР. Здатність ПАР до адсорбції визначається **поверхневою активністю G** – зміною поверхневого натягу при введенні перших порцій ПАР у розчин:

$$G = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \rightarrow 0}.$$

Визначається G в Дж · м/моль або Н · м²/моль.

З рівняння (9.3) витікає, що тільки у випадку $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, тобто якщо поверхневий натяг зменшується зі збільшенням концентрації C , концентрація речовини в поверхневому шарі



буде більшою, ніж у всьому об'ємі і $\Gamma > 0$. Якщо σ збільшується зі збільшенням C , тобто $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, то $\Gamma < 0$, що призводить до зниження концентрації в поверхневому шарі порівняно з концентрацією у всьому об'ємі.

При введенні у розчин ПАР поверхневий натяг рідини зменшується. При незначних концентраціях ПАР поверхневий натяг розчину зменшується прямо пропорційно до концентрації:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = K \cdot C, \quad (9.4)$$

де $\Delta\sigma$ – зменшення поверхневого натягу розчину, Дж/м²; σ_0 і σ – відповідно поверхневий натяг чистого розчинника і розчину, Дж/м²; C – концентрація поверхнево-активної речовини, кмоль/м³; K – константа, Дж · м/кмоль.

Для обчислення поверхневого натягу жирних кислот (або інших ПАР) з невеликим числом атомів Карбону (до C_8) застосовують **рівняння Шишковського** (1908 р.):

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \cdot \ln\left(\frac{C}{A} + 1\right), \quad (9.5)$$

де B – константа (однакова для гомологічного ряду ПАР); $1/A$ – константа, яка залежить від довжини вуглеводневого радикалу; σ_0 – поверхневий натяг чистого розчинника; σ – поверхневий натяг розчину.

За допомогою рівняння Шишковського (9.5) можна перейти від рівняння Гіббса (9.3) до рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра, яке має вигляд:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{bC}{1 + bC}, \quad (9.6)$$

де Γ_{\max} – константа, що характеризує граничну концентрацію речовини в поверхневому шарі; b – константа.

Адсорбція на межі поділу тверде тіло-газ

Адсорбція газу на твердому тілі – найпростіший приклад адсорбційного процесу, оскільки система складається з двох компонентів (приклад – адсорбція амоніаку активованим



вугіллям). На адсорбцію газів і пари речовин поверхню твердого тіла впливають такі фактори:

1. **Природа адсорбенту, його пористість.** Пористість характеризується питомою поверхнею S_{num} – відношенням поверхні поділу фаз S до одиниці маси дисперсної фази m :

$$S_{num} = \frac{S}{m}, \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Значну частину S_{num} пористих адсорбентів складає площа капілярів і пор. В процесі адсорбції в них відбувається конденсація пари речовин у вигляді рідкої фази. Таке явище називається **капілярною конденсацією**. Прикладом пористого адсорбенту є активоване вугілля, S_{num} якого складає $5 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Питома поверхня твердого адсорбенту, який адсорбує газ, може бути розрахована за рівнянням

$$S_{num} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot S_0}{22,4 \cdot 10^{-3} \cdot m}, \quad (9.7)$$

де V_m – об'єм газу, який повністю заповнює поверхню 1 г адсорбенту, м^3 ; N_A – число Авогадро, яке дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль; m – маса адсорбенту, г; $22,4 \cdot 10^{-3}$ – об'єм 1 моль газу, м^3 ; S_0 – площа, яку займає 1 молекула адсорбтиву, м^2 .

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}, \quad (9.8)$$

де Γ_∞ – гранична адсорбція, моль/ м^2 .

2. **Природа газу (пари речовин).** Адсорбція газів і пари речовин залежить від критичної температури їх зрідження. Чим вона вища, тим краще відбувається адсорбція.

3. **Тиск** у газовій фазі над поверхнею твердого тіла. Згідно з рівнянням Генрі для ізотерми адсорбції величина адсорбції пропорційна тиску адсорбата в газовій фазі. Максимального граничного значення адсорбція досягає, коли вся поверхня адсорбційних центрів буде зайнята молекулами адсорбата й утвориться насичений мономолекулярний шар.

4. **Температура.** Її підвищення зменшує фізичну адсорбцію та підвищує десорбцію.



Для пояснення явища адсорбції існують різні теорії. Одна з них – фізична, згідно з якою природа адсорбційних сил чисто фізична і пов'язана з дією міжмолекулярних сил. За хімічною теорією – ненасичені сили адсорбційних поверхневих шарів є хімічними силами.

Відомо декілька теорій адсорбції, серед яких є **теорія мономолекулярної адсорбції Ленгмюра (1915 р.)**. Основні положення теорії Ленгмюра:

1. Адсорбція викликається хімічними силами.
2. Адсорбція відбувається не на всій поверхні адсорбенту, а лише на активних центрах цієї поверхні (виступах або заглибинах).

Поверхня твердих тіл, а також рідин, має залишок поверхневої енергії за рахунок невірноважених зв'язків в кристалічній ґратці. Тому на межі поділу між твердим тілом і рідиною може відбуватися адсорбція речовин, яка знижує поверхневу енергію (рис. 9.3).

Особливе значення мають нерівності поверхні, тому що на виступах твердого адсорбенту (на «активних центрах») адсорбція відбувається особливо сильно. Так виступи на частинці вугілля в 4,5 разів інтенсивніше адсорбують кисень, ніж заглиблення на його поверхні.

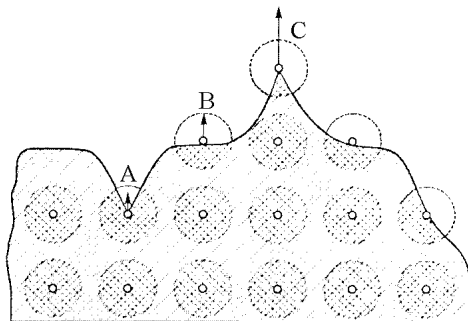


Рис. 9.3. Активні центри на поверхні адсорбенту (довжина стрілок умовно показує величину вільної поверхневої енергії)

Найбільшу поверхню мають пористі, порошкоподібні речовини, а також попіл. Найважливішим з адсорбентів є



спеціально оброблене вугілля, яке називається **активованим** (поверхня 1 г вугілля від 500 до 1000 м²). З неорганічних сорбентів в техніці широко застосовують препарати SiO₂ у вигляді природного мінералу – інфузорного ґрунту або у вигляді силікагелю. Органічні сорбенти природного походження частіше відносяться до вуглеводів: крохмаль, целюлоза.

3. Адсорбційні сили мають малий радіус дії, внаслідок чого активний центр адсорбує лише одну молекулу адсорбтиву, і на адсорбенті утворюється мономолекулярний шар адсорбтиву.

4. Молекули адсорбата між собою не взаємодіють.

5. Процес адсорбції – є процесом рівноважним. Адсорбовані молекули утримуються активним центром лише певний проміжок часу, після чого знову переходять у газову фазу. Оскільки рівновага є динамічною, то швидкість адсорбції дорівнює швидкості десорбції.

Розглянемо приклад адсорбції твердим сорбентом якогонебудь газу. Якщо в посудину з адсорбентом введено n_1 моль газу, то через деякий час в ньому залишиться n_2 моль газу. Різниця $n_1 - n_2$ складає число адсорбованих моль газу в момент адсорбційної рівноваги. Кількість речовини, яка адсорбована 1 см² поверхні до досягнення рівноваги, називається **питомою адсорбцією**:

$$\Gamma = \frac{n_1 - n_2}{S} = \frac{x}{S}, \quad (9.9)$$

де Γ – питома адсорбція моль/см², x – число моль адсорбованої речовини, S – поверхня адсорбенту, см².

В більшості випадків величину питомої адсорбції розраховують на 1 г адсорбенту, тому що важко визначити поверхню пористого твердого адсорбтиву:

$$\Gamma = \frac{x}{m}, \quad (9.10)$$

де m – маса адсорбенту.

Адсорбція речовини залежить від тиску (для газів) і концентрації (для розчинених речовин). Крива залежності адсорбції від тиску (концентрації) за сталою температури називається **ізотермою адсорбції**.



Кількість адсорбованого газу або розчиненої речовини росте пропорційно P або C (рис. 9.4, а).

Залежність адсорбції розчиненої речовини від концентрації виражається емпіричним **рівняння Фрейндліха**:

$$\Gamma = \frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}}, \quad (9.11)$$

де x – кількість адсорбованої речовини, моль; m – маса адсорбенту, г; C – рівноважна концентрація; K і n – сталі величини, які визначаються експериментальним шляхом.

K – кількість речовини, адсорбованої 1 г адсорбенту при $C = 1$ моль/л. Для кожного адсорбтиву K має своє численне значення при одному самому адсорбенті, тобто вона характеризує здатність даного адсорбтиву адсорбуватися певним адсорбентом (рис. 9.4).

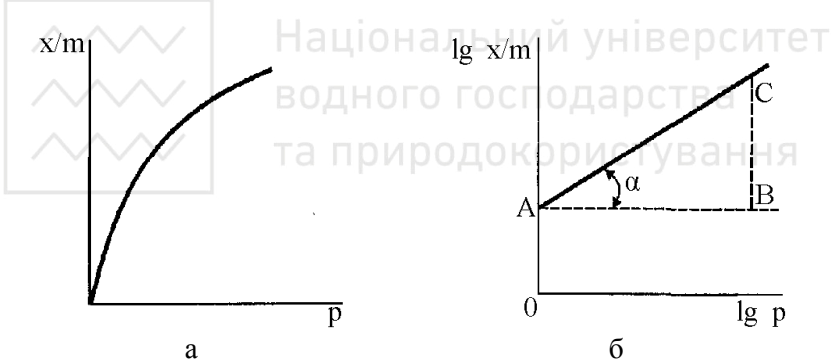


Рис. 9.4. Ізотерма адсорбції (а) та визначення констант рівняння Фрейндліха (б)

Константи K і $1/n$ знаходять за графіком (рис. 9.4, б), де відрізок OA дорівнює lgK , а tga – константі $1/n$.

Кількісна залежність величини адсорбції від тиску або концентрації газу виражається ізотермою адсорбції Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{bP}{1+bP} \quad \text{або} \quad \Gamma = \Gamma_{\max} \frac{bC}{1+bC}, \quad (9.12)$$

де Γ – величина адсорбції, що показує кількість речовини, адсорбованої одиницею поверхні адсорбенту або одиницею маси адсорбенту, кмоль/м³ (кмоль/г); Γ_{\max} – величина граничної



адсорбції, що показує кількість речовини, адсорбованої одиницею поверхні або одиницею маси адсорбенту, яка відповідає повному заповненню усіх активних центрів, $\text{кмоль}/\text{м}^2$ ($\text{кмоль}/\text{г}$); P – рівноважний парціальний тиск адсорбтиву, Па; C – рівноважна концентрація адсорбтиву, $\text{кмоль}/\text{м}^3$; b – константа адсорбційної рівноваги, $\text{м}^3 \cdot \text{Па}/\text{кмоль}$.

Гранична адсорбція та константа адсорбційної рівноваги залежать від природи компонентів системи і не залежать від тиску (концентрації) адсорбтиву і температури.

Константу рівняння Ленгмюра можна визначити графічним методом (рис. 9.5), перетворивши рівняння Гіббса на рівняння прямої:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} C + \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot b}. \quad (9.13)$$

На графіку пряма відсікає на осі ординат відрізок, який дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot b}$, а тангенс кута нахилу прямої дорівнює $\frac{1}{\Gamma_{\max}}$.

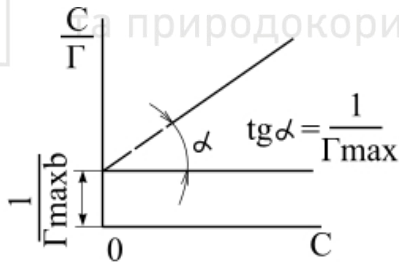


Рис. 9.5. Ізотерма адсорбції в координатах $C/\Gamma - C$

Отже, наявність у міжфазних шарів надлишкової вільної енергії приводить до різноманітних явищ (змочування, адгезії, адсорбції тощо).

Розглянемо залежність адсорбції від властивостей твердої поверхні і природи розчинника. При нанесенні краплі рідини на тверду поверхню можливі три випадки: 1) крапля розтікається по поверхні; 2) крапля частково розтікається по поверхні, утворюючи з нею деякий краєвий кут; 3) крапля залишається на



поверхні у вигляді кульки (рис. 9.6).

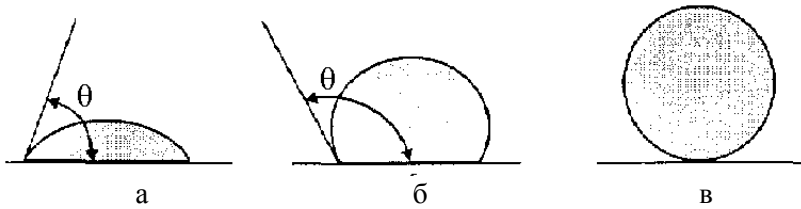


Рис. 9.6. Крайовий кут між рідиною та твердим тілом і різні ступені змочування: а – адгезія сильніша від когезії; б, в – когезія сильніша від адгезії

Мірою змочування є кут, який краплина рідини утворює з твердою поверхнею. Його визначають як кут між поверхнею твердого тіла і дотичною в точці дотику трьох фаз: рідина, повітря, тверде тіло (рис. 9.6), і називають **крайовим кутом** або **кутом змочування** (θ). Крайовий кут завжди вимірюють з боку рідини і він може мати значення в межах від 0 до 180°.

Міжмолекулярна взаємодія частинок у середині однорідної частини системи (фази) називають **когезією** (зчепленням). Вона характеризується такими параметрами як енергія кристалічної ґратки, внутрішній тиск, температура кипіння тощо.

Адгезія (прилипання) – міжфазна взаємодія або взаємодія між поверхнями конденсованих тіл різної природи, що стикаються.

Адгезія забезпечує між двома тілами сполучення певної міцності, яке обумовлене міжмолекулярними силами. Тому, **адгезія** (прилипання) – молекулярний зв'язок між поверхнями двох різних твердих або рідких тіл (фаз), що стикаються. Розрізняють адгезію між двома рідинами, між рідиною і твердим тілом і між двома твердими тілами.

Розглянемо взаємодію рідини зі скляною пластинкою. Якщо адгезія сильніша від когезії, то скляна пластинка змочується рідиною і вона розпливається, а якщо навпаки, то рідина набуває форму кульки.

Змочування – це поверхневе явище, яке полягає у взаємодії рідини з твердим або іншим рідким тілом при наявності



одночасного контакту трьох незмішуючих фаз, одна з яких, як правило, є газом (повітрям).

Якщо крапля рідини розтікається по твердій поверхні, то рідина змочує дану поверхню. Як правило, вода змочує мінеральні речовини з йонним або ковалентним полярним зв'язком. Тверді поверхні, які змочуються водою, називаються **гідрофільними**.

Поверхні, на яких вода не розтікається і утворює тупий крайовий кут, називаються **гідрофобними**. Це сажа, парафін та інші органічні сполуки.

Адсорбція розчинених речовин твердими адсорбентами підкоряється спільному правилу: чим краще даний розчинник змочує поверхню адсорбенту, тим менша адсорбція структурних одиниць розчиненої речовини з даного розчинника на цій поверхні, та навпаки, якщо розчинник погано змочує дану поверхню, то адсорбція розчиненої речовини на ній буде велика.

Для адсорбції речовин з водних розчинів застосовується вугілля, тому що його поверхня гідрофобна та адсорбує розчинені речовини. З полярних розчинів вугілля застосовують для очищення водних розчинів етилового спирту і цукру. Для адсорбції речовин з органічних розчинників (очищення бензину, бензену та ін.) вугілля не застосовують, тому що воно адсорбує переважно розчинник.

Гідрофільні адсорбенти, які добре змочуються водою (глина, силікагель) не придатні для адсорбції з водних розчинів, наприклад при виробництві нафтопродуктів та маргарину.

При адсорбції поверхнево-активних речовин на полярних та неполярних адсорбентах має місце різна орієнтація їх молекул до поверхні адсорбенту (рис. 9.7, а, б).

Адсорбція поверхнево-активних речовин на вугіллі протікає таким чином, що до його гідрофобної поверхні обернені гідрофобні радикали ПАР, а гідрофільна група ПАР – занурена у воду (рис. 9.7, а). Адсорбційна здатність ПАР на вугіллі зростає зі збільшенням довжини вуглеводного радикалу відповідно до правила Траубе.

При адсорбції ПАР з неполярних розчинників використовуються полярні адсорбенти, наприклад, силікагель.



Поверхнево-активні речовини обернені до гідрофільної поверхні силікагелю своїми полярними групами, а їх гідрофобний вуглеводневий радикал спрямований у бік неполярного розчинника (рис. 9.7, б). У цьому разі ПАР буде адсорбуватися тим краще, чим коротший гідрофобний вуглеводневий ланцюг.

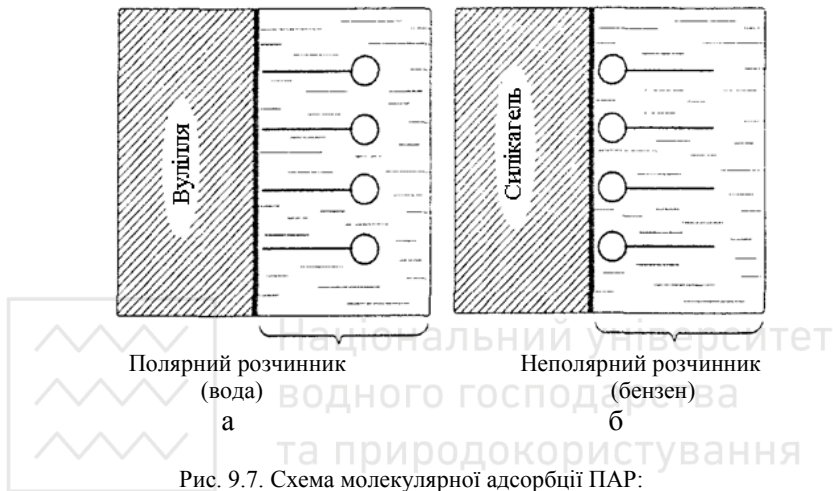


Рис. 9.7. Схема молекулярної адсорбції ПАР:
а – неполярний адсорбент; б – полярний адсорбент

Тканини для надання непромокальності пропитують гідрофобними речовинами. Як гідрофобізатори застосовують силіційорганічні рідини.

Іноді, навпаки, гідрофобним поверхням треба надати гідрофільність. Наприклад, шкіра рук, білизна, посуд внаслідок забруднення жирами втрачають властивість змочуватися водою, тобто стають гідрофобними. При обробці милами ці поверхні знов стають гідрофільними.

Адсорбцію неелектролітів називають **молекулярною**. Йонна адсорбція часто відбувається незворотно. Іноді йонна адсорбція з твердими поверхнями супроводжується йонним обміном. При цьому твердий адсорбент вибірково поглинає з розчину катіони або аніони, одночасно виділяючи в розчин еквівалентну кількість катіонів або аніонів іншого виду. До йонного обміну здатні деякі природні алюмосилікати, а також йоніти



(йонобмінні смоли). Розрізняють **катионіти**, тобто йоніти, здатні до обміну катіонами і **аніоніти** – речовини, які обмінюють власні аніони. Йоніти застосовують для пом'якшення твердої води.

Кількість адсорбованої речовини на одиницю маси твердого адсорбенту (**питома адсорбція** моль/л) визначається за формулою:

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{1000}, \quad (9.14)$$

де m – маса адсорбенту, г; x – кількість адсорбованої речовини, моль; V – об'єм розчину, мл; C_0 – початкова концентрація, моль/л; C_p – рівноважна концентрація, моль/л.

Адсорбційні процеси широко використовуються в практиці. За допомогою адсорбції відбувається поглинання шкідливих домішок, на чому побудована робота протигазів. У 1915 році М. Зелінський створив вугільний протигаз, застосувавши в ньому як адсорбент активоване вугілля. Перші дослідження з поглинання вугіллям газів описав у 1773 р. К. Шеєле. Російський хімік Т. Ловиц відкрив адсорбцію з розчинів. Великий внесок у дослідження адсорбційних процесів зробили М. Зелінський, М. Шилов, М. Дубінін, О. Раковський тощо.

Адсорбцією вилучають цінні речовини з газових сумішей та рідин, а також з відходів виробництва, щоб повернути їх у виробничий цикл. Наприклад, очищення повітря від летких розчинників (бензен, ацетон, хлороводень тощо) відбувається шляхом пропускання повітря через шар активованого вугілля або силікагель, які адсорбують цінні речовини. Виділяють адсорбовані речовини в процесі послідовного нагрівання адсорбенту або продування водяної пари.

Велике значення мають адсорбційні явища у процесах фарбування шкіри, тканини, різних будівельних матеріалів, у процесах освітлення та знебарвлення розчинів, у виробництві цукру, нафтопродуктів, фармацевтичних препаратів.

У гумовій промисловості використовують тверді адсорбенти для поглинання CS_2 , у виробництві фарб, лаків – для поглинання летких розчинників, у гетерогенному каталізі – при виборі каталізаторів для різних технологічних процесів.



Широко використовується в практиці **ефект Ребіндера** – явище, яке пов'язане з адсорбційним зниженням міцності твердих тіл. В основі адсорбційного зниження міцності лежить зменшення вільної поверхневої енергії σ як на поверхні тіла, так і на внутрішніх його поверхнях, які виникають та розвиваються в процесі деформації по дефектах структури або внаслідок накопичення дислокацій. Такі дефекти виникають під дією поверхнево-активних речовин, які, перебуваючи в стані безперервного теплового руху, досягають поверхні твердого тіла і адсорбуються на ній, зменшуючи тим самим поверхневу енергію. Нові поверхні поділу утворюються в місцях дефектів твердого тіла, при цьому сили міжмолекулярного притягання на щойно утворених поверхнях тіла зменшуються внаслідок заповнення таких поверхонь адсорбційним шаром поверхнево-активних речовин.

Таким чином, ПАР збільшують дефекти структури і сприяють руйнуванню матеріалу. Незначні домішки ПАР у сукупності з механічним впливом сприяють полегшенню обробки металів, отриманню високодисперсних матеріалів, бурінню гірських порід. У будівельній промисловості ефект Ребіндера використовують при помелі цементного клінкера та інших силікатних матеріалів.

Явище адсорбції використане Т. Страховим у запропонованому ним десорбційно-газовому методі боротьби з хворобами рослин, що дає значне підвищення врожайності. Сутність методу полягає в тім, що речовина, здатна вбивати збудників хвороб, поглинається з газоподібної фази яким-небудь доступним сорбентом (наприклад, торфом, ґрунтом або порошкоподібним добривом). Приготовлений у такий спосіб препарат змішується з дезинфікуючим матеріалом (зерно, ґрунт тощо), після чого починається процес десорбції. Молекули адсорбованої речовини прямують з поверхні сорбенту, стикаються з оброблюваним об'єктом і убивають там збудників хвороб.



Йонообмінна адсорбція широко використовується в хроматографії, яка стала основним методом поділу та аналітичного дослідження різних сумішей. Поділення речовин хромато-графічним методом полягає в тому, що суміш газів або багатоконпонентний розчин пропускають через адсорбент, який поглинає різні складові суміші з різною швидкістю. Внаслідок цього виникає певний зональний розподіл компонентів уздовж адсорбенту – хроматограма, яка дає змогу виділити та проаналізувати окремі складові сумішей.

Хроматографічним методом розділяють суміші, які не вдається розділити звичайними хімічними методами. Це розділення складних органічних сумішей, рідкоземельних металів тощо.

Питання для самоконтролю

1. Що називають поверхневим натягом і в яких одиницях він вимірюється?
2. Як залежить поверхневий натяг від природи речовини, що утворює поверхню?
3. Що називається адсорбцією і як кількісно її характеризують?
4. Від яких факторів залежить адсорбція на межі поділу тверде тіло – розчин?
5. Адсорбція на поверхні твердих адсорбентів. Наведіть рівняння Фрейндліха. Як знайти константи рівняння Фрейндліха?
6. Що називають адсорбцією, абсорбцією, сорбцією?
7. Дайте характеристику і наведіть приклади гідрофільних і гідрофобних поверхонь.
8. Чим обумовлена сферична форма краплин рідини в умовах невагомості?
9. Пом'якшення води за допомогою йонітів.
10. Застосування адсорбції на прикладах.



10. ФІЗИКО-ХІМІЯ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Класифікація дисперсних систем

Системи, які складаються з великої кількості диспергованих частинок, розподілених в рідкій, твердій або газовій фазах, називаються **дисперсними**. Подрібнену речовину називають **дисперсною фазою**, а середовище, в якому вона розподілена – **дисперсійним середовищем**. Так, глина у воді – це система, яка складається із зважених дрібних частинок глини – дисперсної фази і води – дисперсійного середовища.

В основі класифікації дисперсних систем лежать три загальні ознаки: дисперсність, гетерогенність та питома поверхня.

За ступенем дисперсності D дисперсні системи поділяють на три типи: грубодисперсні (макрогетерогенні і мікрогетерогенні), колоїдно-високодисперсні і молекулярно-дисперсні (табл.10.1). Цей поділ зумовлений розмірами частинок дисперсної фази.

Грубодисперсні системи. До них належать суспензії і емульсії. **Суспензії** – це грубодисперсні системи, що складаються з подрібненого твердого тіла у рідині (T_2/P_1). У вигляді суспензій застосовують будівельні матеріали (цементи, глини), лаки, фарби, засоби боротьби з шкідниками с/г культур. **Емульсії** – дисперсні системи, що складаються з двох взаємно нерозчинних рідин, одна з яких розподілена в іншій у вигляді дуже маленьких крапель (P_2/P_1). Прикладом емульсії є бензин у воді, олія у воді, молоко (емульсія жиру у воді).

Колоїдно-дисперсні системи. Структурною одиницею в них є не йон, атом або молекула, а або комплекс (агрегат), який складається з декількох молекул, атомів або йонів, що називається міцелою або макромолекула, тобто молекула-полімер дуже великих розмірів (10^{-7} - 10^{-9} м) з великою молекулярною масою. Такі частинки не осідають під дією сили тяжіння, а знаходяться в розчині у завислому стані.

Істинні розчини. Можуть утворюватись самочинно, є термодинамічно стійкими рівноважними системами, які підпорядковуються правилу фаз. Дискретні одиниці в них або прості молекули, або йони.



Таблиця 10.1

Класифікація дисперсних систем залежно від розмірів частинок
дисперсної фази

Тип системи	Дисперсність, m^{-1}	Розмір частинок, м	Властивості та приклади
Грубодисперсні: макрогетерогенні	$10^2 - 10^4$	$10^{-2} - 10^{-4}$	Частинки, видимі неозброєним оком. Курява, хмари, кіптява, туман, дим
мікрогетерогенні	$10^4 - 10^7$	$10^{-4} - 10^{-7}$	Частинки, видимі у звичайний мікроскоп. Емульсії, піна, ґрунт
Колоїдно-високодисперсні (ультрамикрогетерогенні)	$10^7 - 10^9$	$10^{-7} - 10^{-9}$	Частинки, видимі тільки в ультра- і електронний мікроскопи, опалесценціюють. Золі, сік рослин, молоко, плазма
Молекулярно-(йонно)-дисперсні	Більша за 10^9	Менший за 10^{-9}	Молекули та йони, невидимі в ультрамікроскопі, проходять крізь ультрафільтри. Істинні розчини (цукру, етанолу, солей, кислот, основ тощо)

Суспензії, емульсії і колоїдні розчини є гетерогенними системами.

Різноманітність дисперсних систем зумовлена тим, що фази, які їх утворюють, можуть бути в будь-якому з трьох агрегатних станів. **Оствальдом** запропонована класифікація дисперсних систем в залежності від агрегатних станів дисперсної фази і дисперсійного середовища, яка дозволяє розділити їх на вісім груп, наведених у табл. 10.2.

Дисперсні системи типу G_2/G_1 відсутні.



Таблиця 10.2

Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом фаз

Умове позначення системи	Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Назва системи та приклади
T_2/T_1	Тверде тіло T_2	Тверде тіло T_1	Мінерали, металічні сплави, тверді золі, емалі
P_2/T_1	Рідина P_2	-“- T_1	Вологий ґрунт, тканини клітин живих істот, рослин; віск, бурштин, перли
G_2/T_1	Газ G_2	-“- T_1	Тверді піни, пінобетон, пінопласт, адсорбенти (активоване вугілля), цеоліти, туф
T_2/P_1	Тверде тіло T_2	Рідина P_1	Суспензії, холодне молоко, пасти, ліозолі (золі), колоїдні розчини
P_2/P_1	Рідина P_2	-“- P_1	Емульсії (гаряче молоко, латекси, сира нафта)
G_2/P_1	Газ G_2	-“- P_1	Піни (кипляча вода, піна пива, протипожежна піна)
T_2/G_1	Тверде тіло T_2	Газ G_1	Аерозолі (дим від цигарок, пил, порошки, кіптява, перісті хмари)
P_2/G_1	Рідина P_2	-“- G_1	Аерозолі: туман, кучові хмари, розпилена органічна речовина

Дисперсні системи з газоподібним дисперсійним середовищем називають **аерозолями**. Тумани – це аерозолі з рідкою дисперсною фазою (P_2/G_1), а пил, дим – аерозолі з твердою дисперсною фазою (T_2/G_1).



Піни – це дисперсні системи, що складаються з комірок, заповнених газом і відділених одна від одної рідкими або твердими плівками дуже малої товщини (Γ_2/P_1 , Γ_2/T_1).

Умовою утворення колоїдних розчинів є нездатність даної речовини утворювати з дисперсійним середовищем істинні розчини, тобто наявність у системі принаймні двох фаз з сильно розвинутою поверхнею поділу. Другою відмінною рисою колоїдних розчинів є наявність третього компоненту – стабілізатора, який перешкоджає укрупненню частинок і зумовлює стійкість колоїдних систем. Стабілізаторами можуть служити різні речовини, які розчинні в даній рідині й адсорбуються дисперсною фазою. У присутності стабілізатора можна приготувати водні колоїдні розчини срібла, золота, сірки, $AgCl$, $BaSO_4$, $Fe(OH)_3$. Порівняно великий розмір колоїдних частинок обумовлений тим, що кожна з них складається із сотень чи тисяч структурних одиниць (атомів, йонів, молекул). Такі колоїдні розчини називають **золями**.

Колоїдні розчини (золі) – це гетерогенні дисперсні системи, в яких колоїдні частинки (розмір 10^{-7} - 10^{-9} м) рівномірно розподілені в рідкому дисперсійному середовищі. Якщо дисперсійним середовищем є вода, такі золі називаються **гідрозолями**, а у випадку органічних рідин – **органозолями** (етанол – алкозолем, етер – етерозолем).

Колоїди дуже поширені в природі і відіграють важливу роль. Дорогоцінне каміння, мінерали, харчові продукти, дим, каламутна вода, ґрунт – все це колоїдні системи. Кров, плазма, лімфа, білки, крохмаль теж колоїди. В галузі ґрунтознавства багато проблем пов'язані з колоїдними станами речовин.

За характером взаємодії між частинками дисперсної фази і дисперсійного середовища колоїдно-дисперсні системи поділяються на **ліофільні** (від грецького *lyo* – розчиняю, *philia* – люблю), колоїдні частинки яких інтенсивно взаємодіють з дисперсійним середовищем (**гелі**), та **ліофобні** (*phobia* – страх, нелюбов), в яких практично відсутня взаємодія між частинками середовища і дисперсної фази (**золі**). Ліофільні колоїдно-дисперсні системи, дисперсійним середовищем яких є вода, називають **гідрофільними**, а ліофобні – **гідрофобними**.



Типовими прикладами гідрофільних колоїдних систем є суспензії глини, золі гідроксидів металів, розчини мила, деяких білків, а гідрофобних – колоїдні розчини золота, сульфідів металів, емульсії масла у воді.

Мікрогетерогенні (колоїдні) системи займають проміжний стан між макроскопічними гетерогенними системами і істинними розчинами – гомогенними системами.

Колоїдно-дисперсні системи характеризуються розміром частинок дисперсної фази. Чим дрібніші часточки і чим більше вони витягнуті, тим сприятливіші умови для виникнення контактів між частинками і колоїдного структуроутворення.

Одержання колоїдних розчинів

Колоїдні системи займають проміжне місце за розмірами своїх частинок між грубодисперсними і істинними розчинами. Основними умовами утворення колоїдних систем є:

1. Розміри частинок речовини повинні бути доведені до колоїдних. Це можна здійснити подрібненням грубодисперсних тіл на частинки колоїдних розмірів або укрупненням молекул, атомів або йонів в агрегати колоїдного ступеня дисперсності.

2. Присутність стабілізаторів (йонів електролітів, які на поверхні колоїдної частинки утворюють йонно-гідратну оболонку, що перешкоджає злипанню частинок при їх взаємному зіткненні в розчині).

3. Колоїдні частинки дисперсної фази повинні погано розчинятися в дисперсійному середовищі.

При дотриманні цих умов колоїдні частинки набувають електричного заряду і гідратну оболонку, що перешкоджає випаданню їх в осад.

Отже, можна виділити такі методи:

І. **Дисперсійні методи**, які полягають у подрібненні грубих частинок дисперсної фази до розмірів колоїдних шляхом механічного розтирання їх з рідиною або у спеціальних колоїдних млинах. Процеси диспергування потребують великих енергетичних витрат. Дисперсійні методи поділяються на:

1) механічні (для добування високодисперсних систем використовують колоїдні млини);



2) ультразвукові;

3) методи хімічного диспергування, серед яких виділяють:

а) метод пептизації – це процес перетворення пухких осадів у колоїдні розчини під впливом зовнішніх факторів. Пептизація може відбуватися в результаті промивання осадів розчинами пептизаторів. Пептизаторами є ПАР і електроліти, що можуть вибірково адсорбуватися на поверхні частинок матеріалу, який підлягає пептизації. Наприклад, одержання золю ферум(III) гідроксиду $Fe(OH)_3$ при дії на його осад невеликої кількості водного розчину електролітів-пептизаторів $FeCl_3$, HCl , $AlCl_3$ тощо.

б) самочинне диспергування (колоїдні розчини отримують шляхом розчинення їх у відповідних розчинниках – розчин крохмалу у воді, желатини у воді).

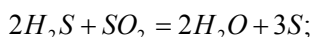
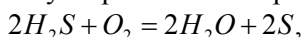
Важливу роль в інтенсифікації процесів диспергування відіграє введення ПАР, що значно зменшує енергетичні витрати на ці процеси.

Високодисперсні золі металів і сплавів у самих різних дисперсійних середовищах можуть бути одержані методом електророзпушення, механічним або акустичним диспергуванням.

II. Конденсаційні методи. Це об'єднання структурних одиниць дисперсної фази в значно більші агрегати, яке відбувається при перебігу хімічних реакцій за певних умов. Це:

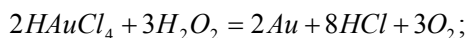
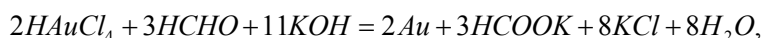
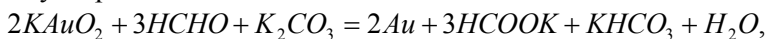
– окисно-відновні методи:

а) метод окиснення: утворення золю сірки окисненням H_2S :

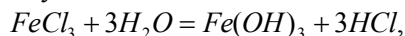


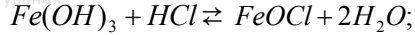
б) метод відновлення:

– утворення золю золота:

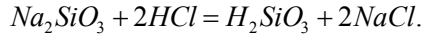


– метод гідролізу солей:





– обмінні реакції (золі силікатної кислоти, барій сульфату, аргентум хлориду чи йодиду):



Очищення колоїдних розчинів

Колоїдні розчини містять сторонні електроліти, які своєю присутністю знижують стійкість золів і впливають на їхні властивості.

Найбільш поширеними методами очищення колоїдних систем є *діаліз*, *електродіаліз* і *ультрафільтрація*, засновані на застосуванні напівпроникних мембран, через які вільно проходять йони й молекули низькомолекулярних речовин, але не проходять колоїдні частинки, що мають у багато разів більший розмір. Всі напівпроникні мембрани є пористими тілами, і непроникність їх для колоїдних частинок обумовлена тим, що коефіцієнт дифузії для колоїдних частинок значно (на декілька порядків) менший, ніж для йонів і молекул, що мають набагато менші масу і розміри.

Процес очищення золів від домішок називається **діалізом**. Прилад для очищення золей методом діалізу називається діалізатором. Найпростіший діалізатор, який застосовується для очищення колоїдних розчинів, наведений на рис. 10.1.

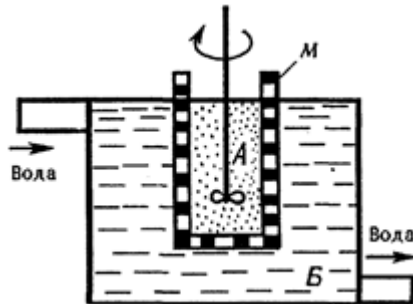


Рис. 10.1. Схема діалізатора: А – колоїдний розчин; Б – розчинник (вода); М – мембрана

У камеру А наливають золь, за рахунок дифузії йони електроліту проходять через напівпроникну мембрану М в



камеру Б, в якій весь час протікає вода. Процес ведуть доти, доки за допомогою якісної проби не буде доведена відсутність електроліту у воді, що протікає у камері Б.

Принцип діалізу був використаний при створенні гемодіалізатора, названого «штучною ниркою». За допомогою «штучної нирки» можна очищати кров від продуктів метаболізму, тимчасово замінюючи функцію хворої нирки.

Процес діалізу при проведенні його зазначеним способом дуже тривалий. У зв'язку з цим запропоновано ряд інших конструкцій діалізаторів. Так, використання проточної води вже помітно скорочує тривалість діалізу. Для збільшення поверхні дифузії застосовують складчасті мембрани.

Істотне збільшення швидкості дифузії йонів електроліту досягається при застосуванні електродіалізу.

Електродіаліз – це процес діалізу, який проводять в постійному електричному полі. Електродіалізатор – це ємність, розділена мембранами на три камери (рис. 10.2). Середню камеру заповнюють колоїдним розчином, з якого необхідно видалити домішки. В бокові камери занурюють електроди, до яких підводять постійний електричний струм та забезпечують підведення та виведення розчинника (води). Під впливом різниці потенціалів, що накладається на електроди, йони із середньої камери швидко дифундують через напівпроникні мембрани до протилежно заряджених електродів. Таким чином золь в середній камері можна очистити від домішок за короткий проміжок часу.

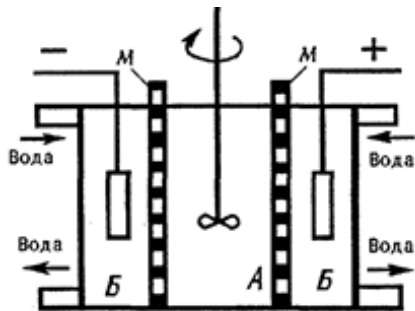


Рис. 10.2. Схема електродіалізатора: А – колоїдний розчин;
Б – розчинник (вода); М – мембрана



Перевага електродіалізу полягає в можливості видалення навіть слідів електролітів (необхідно пам'ятати, що ступінь очищення обмежується стійкістю колоїдних частинок; видалення із золю йонів-стабілізаторів приведе до коагуляції).

Електродіаліз широко застосовується в лабораторній практиці і у промисловості. Так, цим методом користуються для знесолення води.

Очистити колоїдні розчини можна також за допомогою процесу ультрафільтрації, який проводять під розрідженням або під підвищеним тиском. **Ультрафільтрація** – це фільтрування колоїдних розчинів крізь напівпроникну мембрану, яка пропускає дисперсійне середовище з низькомолекулярними домішками і затримує частинки дисперсної фази або макромолекули. Для запобігання руйнування мембрани її кладуть на тверду пористу поверхню. Схема приладу для ультрафільтрації наведена на рис. 10.3.

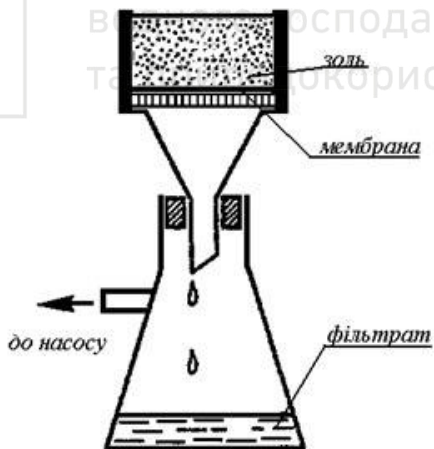


Рис. 10.3. Схема приладу для ультрафільтрації

Ультрафільтрація фактично є методом концентрування золів. В процесі ультрафільтрації збільшується концентрація дисперсної фази, а її склад при цьому залишається незмінним. Якщо розвести чистим розчинником відфільтрований за



допомогою ультрафільтрації золь, то ми одержимо дисперсну систему вільну від низькомолекулярних домішок.

Оптичні властивості дисперсних систем

Гетерогенність колоїдних систем, високий ступінь дисперсності колоїдної фази, особливий характер взаємодії частинок з дисперсійним середовищем, наявність стабілізатора – усе це надає колоїдним розчинам деякі особливості порівняно з істинними. Колоїдні розчини відрізняються від істинних певними оптичними, електричними та іншими властивостями.

В колоїдних системах частинки за своїми розмірами менші від довжини хвилі падаючого світла (0,76-0,38 мкм). Тому колоїдні системи не відбивають світло, внаслідок чого ці системи прозорі. Якщо колоїдний розчин розглядати на просвіт, то він буде здаватися зовсім прозорим. У відбитому світлі золь не здається прозорими, а виявляють властивості більш-менш мутних середовищ. Якщо в темряві направити через лінзу світловий промінь на золь, що розміщений у плоско паралельній посудині, то промінь світла залишає на своєму шляху світний конус (рис. 10.4). Він спричинений розсіянням світла частинками дисперсної фази колоїдного розчину. Вперше розсіяння світла дрібними частинками спостерігав М. Ломоносов. Більш детально це явище досліджували М. Фарадей (1857 р.) і його учень Д. Тіндаль (1869 р.), тому воно одержало назву за ім'ям цих вчених. Конус, що світиться у рідині, називають конусом **Фарадея-Тіндаля**, а саме явище – **ефектом Фарадея-Тіндаля**.

Явище розсіювання світла дрібними частинками називається *опалесценцією*.

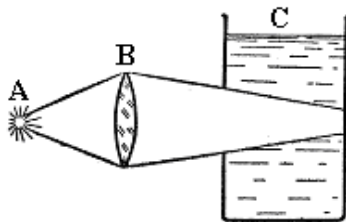


Рис. 10.4. Ефект Фарадея-Тіндаля: А – світловий промінь;
В – лінза; С – посудина з золем



Інтенсивність (яскравість) світла, розсіяного в результаті дифракції при проходженні крізь колоїдну систему, обернено пропорційна четвертому степеню довжини хвилі освітлюючого променя, що проходить крізь золь (закон **Релея**):

$$I_p = I_0 K \frac{vV^2}{\lambda^4},$$
$$K = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (10.1)$$

де I_p – інтенсивність розсіяного світла; I_0 – інтенсивність падаючого світла; K – величина стала для даної колоїдної системи, вона залежить від показників заломлення дисперсної фази n_1 і дисперсійного середовища n_0 ; v – кількість частинок в одиниці об'єму; V – об'єм частинки; λ – довжина хвилі падаючого світла.

За допомогою рівняння Релея визначають об'єм, радіус і концентрацію частинок дисперсної системи.

З наведеного рівняння Релея випливає, що якщо $n_1 = n_0$, світло системою не розсіюється.

За стаціонарних умов вимірювання величини n_1 , n_0 і λ є сталими, тоді рівняння (10.1) спрощується:

$$I_p = I_0 K v V^2.$$

Рівняння Релея застосовується тільки для систем, розмір частинок яких не більше 0,1 частини довжини світлової хвилі. Якщо частинки мають більші розміри, то величина світлорозсіювання змінюється обернено пропорційно вже не в четвертій, а меншій степені довжини хвилі світла. Це сприяє світлорозсіюванню. При розмірах частинок, що значно перевищують довжину світлової хвилі, світлорозсіювання переходить у відбиття, яке не залежить від довжини хвилі.

Більшість дисперсних систем яскраво забарвлені і подібно до всіх забарвлених середовищ здатні поглинати світло.

Отже, виходячи з рівняння (10.1), зі зменшенням довжини хвилі падаючого світла відносна інтенсивність розсіяного світла буде швидко зростати. Тому при освітленні золю білим (змішаним) світлом, що містить світлові хвилі різної довжини,



червоні чи жовті промені будуть розсіюватися слабше від блакитних і фіолетових. Тому, при освітленні золів білим світлом конус Тіндаля світиться блакитним кольором, тобто у ньому блакитна опалесценція переважає опалесценцію інших кольорів. Цим пояснюється те, що золі у відбитому світлі здаються блакитнуватими. Аналогічно пояснюють синюватий колір розведеного молока.

Молекулярно-кінетичні властивості колоїдних розчинів

За молекулярно-кінетичними властивостями колоїдні системи майже нічим не відрізняються від звичайних розчинів. Молекулярно-кінетична теорія розглядає колоїдні розчини, як частковий випадок істинних розчинів, в яких дисперсна фаза – це розчинена речовина, а дисперсійне середовище – розчинник. Для колоїдних розчинів характерний **броунівський рух** – це тепловий рух колоїдних частинок. Частинки дисперсної фази золю під впливом ударів молекул розчинника знаходяться у стані безперервного хаотичного руху. Вперше це виявив англійський ботанік Р. Броун (1827 р.). Інтенсивність броунівського руху, що не залежить від часу, тим більша, чим вища температура і менша в'язкість середовища.

Рух колоїдних частинок є результатом хаотичних ударів, які вони отримують від молекул середовища, що знаходяться у тепловому русі. Істинний шлях частинки визначити неможливо, але можна визначити квадрат середнього зміщення або середньоквадратичне зміщення $\bar{\Delta}$ частинки.

Статистична теорія броунівського руху, розроблена А. Ейнштейном і М. Смолуховським, припускає цілковиту хаотичність руху колоїдних частинок, тобто повну рівноправність усіх напрямків руху частинок, і дозволяє розрахувати їх середньоквадратичне зміщення.

Броунівський рух обумовлює дифузію в колоїдних системах. **Дифузія** – самовільний процес вирівнювання концентрацій структурних одиниць або колоїдних частинок під впливом їх теплового хаотичного руху (у колоїдних частинок – броунівського руху). Дифузія – процес необоротний, вона відбувається до повного вирівнювання концентрацій, оскільки



хаотичному розподілу частинок відповідає максимальна ентропія системи. Згідно першого закону Фіка швидкість дифузії прямо пропорційна площі, через яку відбувається дифузія, і градієнту концентрації:

$$\frac{dm}{d\tau} = -DS \frac{dC}{dx}, \quad (10.2)$$

де dm – маса речовини, яка продифундувала за час $d\tau$ через площу S ; $\frac{dC}{dx}$ – зміна концентрації – градієнт концентрації; D – коефіцієнт дифузії.

Ейнштейн встановив зв'язок між середньоквадратичним зміщенням частинок і коефіцієнтом дифузії:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}, \quad (10.3)$$

де D – коефіцієнт дифузії, m^2/c ; τ – тривалість процесу, с.

Коефіцієнт дифузії – це швидкість дифузії речовини через одиницю площини за одиницю часу при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці.

Коефіцієнт дифузії для сферичних частинок значно більших від молекул дисперсійного середовища можна розрахувати за рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta \cdot rN_A}, \quad (10.4)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, Па · с; r – радіус сферичної частинки дисперсної фази, м; R – газова стала, Дж/моль · К; T – температура, К; N_A – число Авогадро.

З рівняння (10.4) видно, що коефіцієнт дифузії прямо пропорційний абсолютній температурі і обернено пропорційний в'язкості середовища та радіусу частинок. Швидкість дифузії зростає при підвищенні температури і збільшенні градієнта концентрації, тобто зміні концентрації, яка припадає на одиницю відстані, і зменшується при збільшенні в'язкості середовища і радіуса частинок.

Оскільки розміри колоїдних частинок дуже великі у порівнянні з розмірами молекул, то коефіцієнт дифузії колоїдних частинок дуже малий.



$$\text{Отже, } \bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r} \tau} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{\tau}{3\pi\eta}}. \quad (10.5)$$

Рівняння (10.5) є математичним записом рівняння **Ейнштейна-Смолуховського**.

Приклад. Визначити коефіцієнт дифузії і середньоквадратичний зсув $\bar{\Delta}$ частинки гідрозолу за час $\tau = 10$ с, якщо радіус частинки $r = 50$ нм, температура досліду 293 К, в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па · с.

Розв'язок. Середньоквадратичний зсув частинки $\bar{\Delta}$ за проміжок часу τ визначається за законом Ейнштейна-Смолуховського:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}.$$

Коефіцієнт дифузії D вираховуємо за рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}.$$

$$D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Тоді середньоквадратичний зсув частинки складає:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 9,26 \text{ мкм}.$$

Дифузія може відбуватись також, якщо на межі розчину і чистого розчинника розмістити напівпроникну перетинку-мембрану. Ця мембрана пропускає тільки молекули розчинника і не пропускає молекули розчиненої речовини. Властивість напівпроникності мають природні плівки (стінки клітин живих і рослинних організмів, стінки кишківника), а також пергамент, целофан.

Одностороння самовільна дифузія молекул розчинника через напівпроникну мембрану в розчин або з розчину з низькою концентрацією в розчин з високою концентрацією називається **осмосом**. Кількісною характеристикою осмосу є **осмотичний тиск**. Він спостерігається в розчинах і спричинюється молекулами або йонами розчиненої речовини. Його можна



виявити відділивши розчин від розчинника напівпроникною мембраною.

Осмотичний тиск досить розведених колоїдних розчинів знаходять за рівнянням:

$$\pi = \frac{m}{V \cdot M} RT = \frac{m}{m_0 \cdot N_A \cdot V} RT = \nu \cdot \frac{RT}{N_A} = \nu kT, \quad (10.6)$$

де m – маса розчиненої речовини; V – об’єм розчину; m_0 – маса частинки; ν – кількість частинок на одиницю об’єму (чисельна концентрація частинок), k – константа Больцмана, $k = \frac{R}{N_A}$.

Це рівняння аналогічне рівнянню Вант-Гоффа для осмотичного тиску розчинів неелектролітів:

$$P_{осм} = \frac{n}{V} RT = 1000 C_M RT.$$

Об’єднаний закон Вант-Гоффа можна сформулювати так:

Осмотичний тиск розведеного розчину дорівнює тому газовому тиску, який створювала би розчинена речовина, якщо би вона у вигляді газу за тієї ж температури займала той же об’єм, що і розчин.

Седиментаційно-дифузійна рівновага

Колоїдні частинки постійно знаходяться під дією двох протилежно направлених сил – сили тяжіння, під впливом якої частинки даної речовини осідають, і сил дифузії, під впливом яких частинки прагнуть до переміщення з області більшої концентрації в область меншої, тобто до рівномірного розподілу в об’ємі. В залежності від того, які сили переважають відбувається або осідання частинок, або вирівнювання концентрацій. Процес осідання частинок під дією сил тяжіння називається **седиментацією**. В результаті цього в системі встановлюється певне рівноважне розподілення частинок по висоті, або, якщо частинки достатньо тяжкі, то всі вони випадають в осад.

Здатність дисперсної системи зберігати рівномірний розподіл частинок по об’єму називають **седиментаційною** або **кінетичною стійкістю**. Грубодисперсні системи (супензії



піску у воді, пилюка) седиментаційно нестійкі і осідають, оскільки їх частинки важкі і практично не можуть здійснювати тепловий (броунівський) рух. Молекулярно-дисперсні системи (гази, істинні розчини) мають високу кінетичну стійкість, оскільки їм властиві тепловий рух і здатність до дифузії. Колоїдні системи (аерозолі, лізолі) за стійкістю займають проміжне положення.

За допомогою методів седиментаційного аналізу можна визначати розмір частинок. Розглянемо, як осідає в рідині окрема частинка суспензії (суспензія – дисперсна система з достатньо великими частинками, які кінетично нестійкі).

Осідання частинки відбувається під дією сили тяжіння F , яка за законом Архімеда дорівнює:

$$F = V(\rho - \rho_0)g, \quad (10.7)$$

де V – об'єм часточки; ρ – густина рідини диспергованої частинки; ρ_0 – густина дисперсійного середовища; g – прискорення сили земного тяжіння ($9,82 \text{ м/с}^2$).

Осіданню протидіє сила тертя F' :

$$F' = Bu, \quad (10.8)$$

де B – коефіцієнт тертя між частинкою і середовищем; u – швидкість седиментації частинки.

Спочатку частинка рухається прискорено, сила тяжіння переважає силу тертя. Потім сила тертя зростає і стає рівною силі тяжіння, частинка починає рухатись з постійною швидкістю:

$$V(\rho - \rho_0)g = Bu. \quad (10.9)$$

Для сферичних частинок рівняння (10.9) має вигляд:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r u. \quad (10.10)$$

Звідси швидкість седиментації:

$$u = \frac{2r^2}{9\eta}(\rho - \rho_0)g. \quad (10.11)$$

Швидкість седиментації прямо пропорційна квадрату радіуса частинки, обернено пропорційна в'язкості середовища і залежить від різниці густин так, що при $\rho > \rho_0$ відбувається осідання, при $\rho < \rho_0$ (наприклад, суспензія парафіну у воді)



спливання частинок – зворотна седиментація. З рівняння легко знайти радіус частинки:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(\rho - \rho_0)g}}. \quad (10.12)$$

Рівняння (10.12) справедливе для водних суспензій з розмірами частинок від 0,1 до 100 мкм.

З рівняння видно, що з великою швидкістю осідають частинки великого розміру.

Дифузія у випадку більш дрібних частинок дисперсної фази протікає з більшою швидкістю і сповільнюється із збільшенням їх розміру. Частинки малої дисперсності (радіус більший 2 мкм) не мають броунівського руху і їх здатність до дифузії рівна нулю, тобто сили тяжіння сильно переважають сили дифузії.

Якщо в системі сили тяжіння повністю урівноважені силами дифузії, то настає *седиментаційна рівновага*, яка характеризується рівністю швидкостей дифузії і седиментації. При цьому через одиницю поверхні в одиницю часу проходить вниз стільки осідаючих частинок, скільки їх проходить вверх з дифузійним потоком.

На визначенні швидкості осідання частинок дисперсної фази ґрунтуються методи *седиментаційного аналізу*.

Розглянемо седиментацію дисперсних систем з великою кількістю частинок, які осідають незалежно одна від одної.

В монодисперсній системі, оскільки швидкість осідання однакових за розміром частинок однакова, відстоювання буде відбуватись рівномірно (висота шару освітленої рідини пропорційна часу осідання τ). При цьому межа поділу відстоюної концентрованої суспензії і прозорого середовища буде зміщуватись на певну відстань. Тоді швидкість осідання буде:

$$u = \frac{H}{\tau},$$

де H – висота шару освітленої рідини.

Радіус частинок:

$$r = k\sqrt{\frac{H}{\tau}} = k\sqrt{u}, \quad (10.13)$$



$$\text{де } k = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

За останнім рівнянням легко розрахувати радіус частинок суспензії за результатами спостереження за її осіданням візуально.

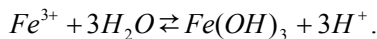
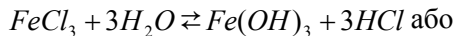
Для полідисперсних систем будують *криву седиментації* – залежності між масою осаду m , що випав, і часом осідання τ . Потім будують *криву розподілу*, яка показує масовий вміст Q в суспензії різних фракцій. Для цього будують діаграму, на осі абсцис відкладають значення радіусів частинок r , на осі ординат – значення $\frac{Q}{\Delta r}$ для кожної фракції. Отримують криву

розподілу. Фракція, що відповідає максимуму кривої розподілу, називається *переважаючою фракцією полідисперсної системи*.

Міцелярна теорія будови ліофобних золів

Вченими (А. Думанський, М. Песков, С. Ліпатов) була запропонована так звана міцелярна теорія будови колоїдних частинок, згідно якої ліофобний колоїдний розчин складається з двох частин: міцел і інтерміцелярної рідини. **Міцели** – це окремі частинки, які утворюють дисперсну фазу золю, а **інтерміцелярна рідина** – це дисперсійне середовище золю, яке містить розчинник і всі розчинені в ньому речовини.

Розглянемо будову колоїдних частинок ліофобних золів на прикладі ферум(III) гідроксиду $Fe(OH)_3$. Якщо в киплячу воду вливати при помішуванні розчин $FeCl_3$, то утворюється колоїдний розчин гідроксиду $Fe(OH)_3$ внаслідок реакції гідролізу:



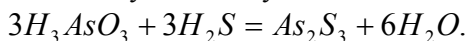
Основну масу колоїдної частинки складає нерозчинний агрегат з m молекул $Fe(OH)_3$ дисперсної фази, де $m = 400-500$ молекул. Агрегат адсорбує на своїй поверхні з розчину йони, близькі за природою до його складу, які вже пішли на утворення агрегату, але є в надлишку в розчині (**правило Панета-Фаянса: для здійснення вибіркової адсорбції адсорбент повинен бути**



важкорозчинною сполукою і мати кристалічну будову, а розчин – надлишок саме тих йонів, з яких складається гратка). В даному випадку це йони Fe^{3+} , які називаються **потенціаловизначаючими**, визначають заряд колоїдних частинок. Поверхня колоїдної частинки заряджається. Агрегат разом з адсорбованими на ньому потенціаловизначаючими йонами називається **ядром міцели**. Він не втрачає здатності до адсорбції і адсорбує деяку кількість **протийонів** з розчину, утворюючи адсорбційний шар протийонів (xCl^-). Агрегат з адсорбованими потенціаловизначаючими йонами і протийонами адсорбційного шару утворює **гранулу**. До складу колоїдної частинки входить тільки частина протийонів, їх називають **зв'язаними**. Інша частина протийонів залишається у дисперсійному середовищі і утворює **дифузний шар**, їх називають **вільними**. Вони надають заряд дисперсійному середовищу. Колоїдну частинку з протийонами дифузного шару називають **міцелюю**, яка є структурною одиницею ліофобного колоїдного розчину. Отже, у міцели розрізняють агрегат, ядро, адсорбційний шар, колоїдну часточку і дифузний шар протийонів:



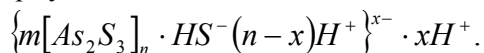
Приклад. Написати формулу міцели золю As_2S_3 , отриманого з реакції при невеликому надлишку H_2S :



Розв'язок. Потенціаловизначальними йонами в даному випадку можуть бути йони HS^- , оскільки до складу агрегату входять сульфід-йони. До складу адсорбційного шару можуть



входять йони H^+ . Йони H^+ утворюють дифузійний шар. Таким чином, схематичну будову міцели золю можна виразити наступною формулою:



Колоїдна частинка має негативний заряд.

Будова подвійного електричного шару

Електричні властивості колоїдних розчинів пов'язані з наявністю подвійного електричного шару і заряду у колоїдних частинок. На межі поділу двох фаз різного хімічного складу відбувається перерозподіл електричного заряду, який пов'язаний з переходом заряджених частинок з однієї фази в іншу. Це призводить до утворення заряду на поверхні однієї фази і рівного, але протилежного за знаком заряду в другій фазі. Таким чином, на межі поділу фаз виникає подвійний електричний шар (ПЕШ).

Заряд на поверхні колоїдних частинок виникає за рахунок:

- дисоціації поверхневих молекул;
- вибіркової адсорбції йонів.

Потенціаловизначаючі йони міцно утримуються адсорбційними силами і входять до складу твердої поверхні частинок надаючи їм відповідного заряду. Це поверхневий заряд, який рівномірно розподілений по всій поверхні.

Еквівалентна кількість протилежно заряджених йонів знаходиться в рідкому дисперсійному середовищі поблизу міжфазної межі і утворює шар **протийонів**.

Потенціаловизначаючі йони на твердій поверхні і протийони в рідині утворюють ПЕШ (рис.10.5).

Вперше уявлення про утворення ПЕШ висунув Квінке (1859 р.) і розвинуте у роботах Гельмгольца (1879 р.). В подальшому теорія ПЕШ отримала свій розвиток у роботах Штерна (1924 р.), так звана *адсорбційна теорія Штерна*. Він врахував, що реальні йони мають певні розміри, їх центри не можуть підійти до зарядженої поверхні ближче, ніж на відстань йонного радіуса. За Штерном, існують протийони двох видів: зв'язані і вільні. Один шар складається зі зв'язаних протийонів,



які притягуються до твердої поверхні частинок за рахунок електричних і адсорбційних сил та міцно утримуються зарядженою твердою поверхнею частинок на відстані одного радіуса, утворюючи *адсорбційний шар протийонів*, подібний до плоского конденсатора. Вони є нерухомими і при переміщенні твердої фази рухаються разом з нею. Інша частина протийонів, які компенсують заряд потенціаловизначаючих йонів, утворюють *дифузний шар вільних протийонів*. В адсорбційному шарі потенціал зменшується різко, а в дифузному поступово падає до нуля з віддаленням від зарядженої поверхні вглиб розчину.

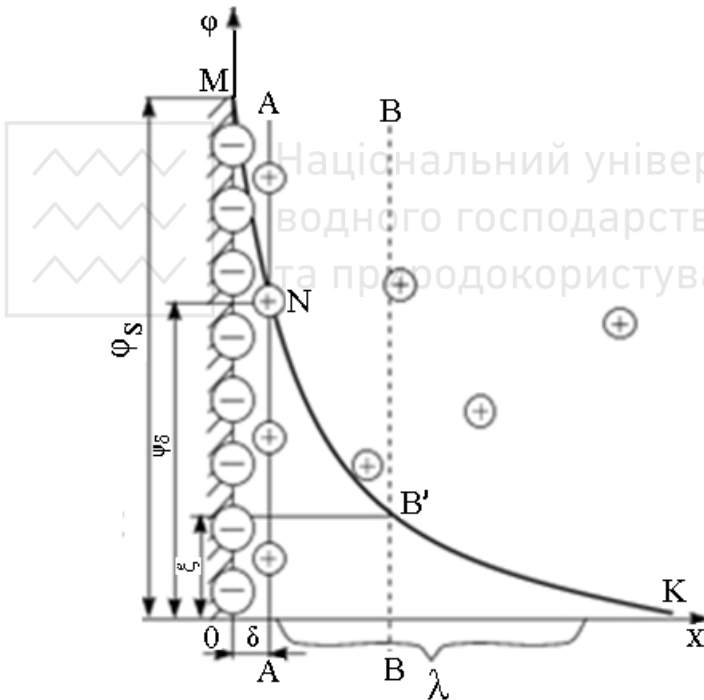


Рис. 10.5. Схема будови подвійного електричного шару за Штерном:

⊖ – потенціаловизначаючі йони; ⊕ – протийони;
заштрихована частина – агрегат



Потенціаловизначаючі йони нерухомо закріплені у площині поверхні поділу твердої і рідкої фаз. Вони утворюють **внутрішню обкладку**, а протийони – **зовнішню обкладку** (рис. 10.5, лінії OM і AA). Протийони, які утримуються поблизу поверхні поділу, утворюють **адсорбційну частину зовнішньої обкладки (шар Штерна)**. Протийони, що необхідні для повної компенсації поверхневого заряду, утворюють **дифузну частину зовнішньої обкладки** подвійного електричного шару (**шар Гуй-Чемпмена**).

Отже, внутрішня обкладинка являє собою адсорбційний моноіонний шар, товщиною не менше двох радіусів йонів (δ) (рис. 10.5). За Штерном в ній знаходяться потенціаловизначаючі йони, фіксовані твердою поверхнею і частина протийонів адсорбційного шару.

ПЕШ складається з двох частин:

- 1) нерухомого (або адсорбційного) шару, який містить протийони, розміщені у плівці рідини, що змочує тверду поверхню частинки;
- 2) рухомого (або дифузного) шару, який містить протийони, розміщені навколо частинки в рідині і проникаючих на деяку глибину.

Основною характеристикою ПЕШ є **потенціал поля ϕ** – робота перенесення одиниці заряду з даної точки поля в середині подвійного шару в глибину об'єму рідини, де концентрація позитивних і негативних зарядів однакова. Потенціал на поверхні поділу фаз називається **поверхневим або ϕ_S – потенціалом**. Величина ϕ_S – потенціалу пропорційна числу заряджених йонів твердої поверхні (ядра), а його знак збігається зі знаком потенціаловизначаючих йонів.


На межі адсорбційного і дифузного шарів (лінія AA) виникає стрибок потенціалу, який Штерн назвав ϕ_δ – **потенціалом або адсорбційним потенціалом**. Потенціал у адсорбційному шарі зменшується лінійно (пряма MN) від ϕ_S до ϕ_δ .

Заряд адсорбційного шару складається із зарядів йонів, що адсорбуються як за рахунок електростатичного адсорбційного потенціалу, так і за рахунок потенціалу специфічної адсорбції.



У дифузному шарі протийони розподілені нерівномірно, тому потенціал у дифузній частині ПЕШ змінюється за експоненціальним законом Больцмана (крива НК) від значення ϕ_δ наближуючись до нуля.

Важливим потенціалом, який характеризує ПЕШ, є **електрокінетичний потенціал** або ζ (дзета)-**потенціал**, який виникає на межі різнойменно заряджених адсорбційного і дифузного шарів міцели. **Електрокінетичний потенціал** – це різниця потенціалів між рухомою (дифузною) і нерухомою (адсорбційною) частиною ПЕШ. ζ -потенціал виникає на межі сковзання (лінія ВВ). **Межа сковзання** – це межа між частинками, здатними до руху в електричному полі, та оточуючою їх рідиною. Межа, відносно якої дисперсна фаза і дисперсійне середовище зміщуються одне відносно другого, знаходиться в дифузійному шарі протийонів і називається **площиною сковзання** (лінія ВВ). Електрокінетичний потенціал розраховують за експериментальними даними за рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:


$$\xi = \frac{\eta v \chi}{\varepsilon \varepsilon_0 I}, \quad (10.4)$$

де η – в'язкість середовища; v – об'ємна швидкість руху середовища; χ – питома електропровідність; ε_0 – діелектрична стала ($8,854 \cdot 10^{-12}$ ф/м); ε – діелектрична проникність середовища; I – сила струму.

Фізичний зміст ζ -потенціалу можна визначити як роботу, яка відповідає переносу одиничного заряду з нескінченно віддаленої точки об'єму рідкої фази з потенціалом, рівним нулю, на межу сковзання з потенціалом ζ (точка В').

Величина електрокінетичного потенціалу залежить від концентрації електролітів, що присутні у розчині, а також від заряду йонів, особливо, протийонів. Чим більша концентрація електроліту, тим менша товщина δ дифузної частини ПЕШ і тим менший ζ -потенціал. У крайньому випадку, коли всі йони дифузного шару перейдуть у адсорбційний шар, ζ -потенціал падає до нуля. В цьому випадку дисперсна система переходить в **ізоелектричний стан**.



При додаванні електроліту збільшується число протийонів в колоїдній частинці і зменшується її заряд. За деяких умов число протийонів в колоїдній частинці може стати таким, що їх заряд повністю нейтралізує заряд потенціаловизначаючих йонів, тобто колоїдна частинка стане незарядженою. При цьому всі йони дифузного шару перейдуть у адсорбційний шар, ζ -потенціал падає до нуля.

Гідратна оболонка частинки в ізоелектричному стані значною мірою зруйнована. Колоїдні частинки не захищені і при зіткненнях злипаються, укрупнюються. Додавання до колоїдного розчину електроліту призводить до збільшення концентрації протийонів в усіх шарах, в тому числі і в шарі адсорбційних протийонів, що веде до зменшення ζ -потенціалу.

Електричні властивості колоїдних систем

З електричними властивостями колоїдних систем пов'язані електрокінетичні явища: електрофорез і електроосмос. Явища взаємного переміщення твердої і рідкої фаз під впливом електричного струму називаються **електрокінетичними**.

Електрофорез – це переміщення частинок дисперсної фази в дисперсійному середовищі під дією зовнішнього електричного поля до протилежно зарядженого електроду.

В постійному зовнішньому електричному полі колоїдна частинка переміщується до електрода, знак заряду якого протилежний знаку заряду поверхні колоїдної частинки.

Особливі електричні властивості дисперсних систем вперше виявив російський вчений Ф. Рейсс в 1807 р. Встановивши у шматок мокрої глини дві скляні трубки, насипавши потроху піску і заливши трубки чистою водою, він занурив у воду електроди джерела постійного електричного струму (рис. 10.6). При пропусканні електричного струму крізь цю систему Рейсс помітив переміщення рідини з анодного в катодний простір, а часточки глини проникали в анодний простір. Таке явище отримало назву **електрофорезу** або **катафорезу**.

Електроосмос – це переміщення дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази (через пористі діафрагми,



мембрани, шари дрібних частинок) під дією зовнішнього електричного поля.

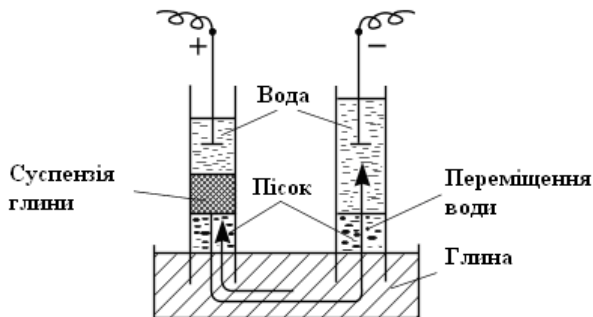


Рис. 10.6. Схема приладу Рейсса

Рух рідини через напівпроникну мембрану під впливом різниці потенціалів називають **електроосмосом**. Електроосмотичний перенос рідини напрямлений до електрода, який має такий самий заряд, як і поверхня капіляра. В цьому випадку в електричному полі рухаються гідратовані протийони, які захоплюють з собою шар води, що до них прилягає (рис. 10.7).

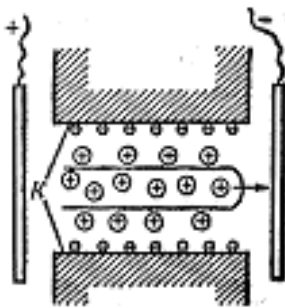


Рис. 10.7. Електроосмотичне переміщення рідини крізь капіляр

Швидкість руху частинок дисперсної фази в електричному полі, тобто швидкість електрофорезу, так само як і швидкість переміщення дисперсійного середовища, тобто швидкість



електроосмосу, залежить за інших рівних умов від величини ξ -потенціалу.

Ця залежність визначається рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \xi E}{4\pi \eta l} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 H \xi}{4\pi \eta}, \quad (10.15)$$

де u – швидкість електрофорезу чи електроосмосу; $H = \frac{E}{l}$ – градієнт потенціалу зовнішнього поля, В/м; ε – діелектрична проникність розчину; ε_0 – діелектрична константа, яка дорівнює $8,85 \cdot 10^{-17}$ Ф/м; η – в'язкість середовища, Н·с/м²; ξ (дзета)-потенціал; E – зовнішня різниця потенціалів; l – віддаль між електродами.

Якщо віднести швидкість u до одиниці прикладеного потенціалу, то отримаємо u_0 , названу **електрофоретичною рухливістю частинок**:

$$u_0 = \frac{u}{H} = \frac{\varepsilon \xi}{4\pi \eta}, \quad (10.16)$$

де u_0 – **електрофоретична рухливість**.

За електрофоретичною рухливістю визначають здатність тих чи інших колоїдів до електрофорезу.

Отже, величину ξ -потенціалу визначають за формулою:

$$\xi = \frac{4\pi \eta u}{\varepsilon H}. \quad (10.17)$$

Ці формули справедливі для частинок циліндричної форми, для частинок сферичної форми замість коефіцієнта 4 вводиться коефіцієнт 6.

За допомогою формули (10.17) можна розрахувати ξ -потенціал при електрофорезі чи електроосмосі, якщо відома величина u .

Електрофоретичну рухливість, яка є характеристикою руху колоїдних частинок, знаходять експериментально за виразом:

$$u_0 = \frac{h \cdot l}{\tau \cdot E}, \quad (10.18)$$



де h – шлях пройдений частинкою за час τ ; l – відстань між електродами; E – прикладена різниця потенціалів.

Швидкість руху дисперсійного середовища, віднесена до одиниці напруженості електричного поля, називають **електроосмотичною рухливістю** (u_{eop}). Її визначають, як:

$$u_{eop} = \frac{u}{H} = \frac{v \cdot \chi}{I}, \quad (10.19)$$

де u – лінійна швидкість течії рідини; v – об'ємна швидкість течії рідини ($v = V_p/\tau$ – об'єм переміщеної рідини (V_p) за час (τ)); χ – питома електропровідність; I – сила струму.

Значення ζ -потенціалу частинок колоїдних розчинів знаходиться в межах 1,5-75 мВ.

Приклад. Електрокінетичний потенціал частинок гідрозолу 50 мВ. Прикладена зовнішня е.р.с. дорівнює 240В, а відстань між електродами 40 см. Обчисліть швидкість частинок золю, якщо вони мають циліндричну форму. В'язкість води 0,001 н·с/м², а діелектрична проникність середовища 81.

Розв'язок. Електрофоретична швидкість:

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 H \zeta}{4\pi\eta}$$

Визначимо градієнт потенціалу H :

$$H = \frac{E}{l} = \frac{240}{0,4} = 600 \text{ В/м};$$

$$\text{тоді} \quad u = \frac{8,85 \cdot 10^{-17} \cdot 81 \cdot 0,05 \cdot 600}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,01} \cdot \frac{1}{9 \cdot 10^9} = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}$$

($8,85 \cdot 10^{-17}$ – коефіцієнт, який виражає діелектричну проникність ε в одиницях СІ Ф/м).

Стійкість колоїдних розчинів

Колоїдні розчини є малостійкими у часі порівняно з йонномолекулярними розчинами. Під впливом різних факторів в колоїдних системах відбуваються незворотні процеси, які приводять до зміни частинок дисперсної фази і до випадання їх в осад. Зміна властивостей колоїдної системи, яка відбувається



внаслідок самовільного укрупнення частинок і зменшення їх числа в одиниці об'єму, називається **старінням**.

Між колоїдними частинками діють дві сили – притягання та відштовхування. Під дією сили притягання відбувається злипання частинок, яким властивий броунівський рух (молекулярна взаємодія). Сили відштовхування визначаються електричною взаємодією між йонами ПЕШ, які оточують колоїдну частинку. Ці сили перешкоджають зближенню частинок і їх злипанню. В залежності від того, які сили переважають, може відбуватися **коагуляція** (переважають сили притягання), або система має **високу стійкість** (переважають сили відштовхування).

М. Песков (1922 р.) ввів поняття кінетичної (седиментаційної) та агрегативної стійкості. **Кінетична стійкість** характеризується здатністю дисперсних частинок утримуватися в завислому стані, тобто не осідати (не седиментувати). Вона полягає в тому, що концентрація колоїдних розчинів однакова в усьому об'ємі системи і при правильному зберіганні не змінюється в часі.

Факторами кінетичної стійкості, які перешкоджають осіданню, є:

- броунівський рух;
- дисперсність;
- в'язкість дисперсійного середовища;
- різниця густин дисперсної фази і дисперсійного середовища.

Найбільший вплив має ступінь дисперсності на швидкість осідання: *чим менший розмір частинок, тим вища стійкість системи*. Системи, в яких швидкість осідання частинок під дією сили тяжіння настільки мала, що нею можна знехтувати, називають *кінетично стійкими*. Отже, кінетична (седиментаційна) стійкість – це стійкість системи проти зниження потенціальної енергії частинок дисперсної фази при їх осіданні під дією сил тяжіння.

Агрегативна стійкість – це здатність системи протидіяти процесам, які ведуть до зменшення вільної енергії поверхні поділу частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем,



тобто протидіють їх злипанню. Це здатність утримувати певний ступінь дисперсності.

Втрата агрегативної стійкості приводить до взаємного злипання колоїдних частинок з утворенням більш крупних агрегатів.

Фактори агрегативної стійкості:

– наявність у колоїдних частинок однойменних зарядів, які заважають їх злипанню;

– наявність сольватної оболонки навколо ядра колоїдної частинки.

Якісна особливість колоїдних розчинів – їх агрегативна нестійкість: в колоїдних розчинах самовільно відбуваються процеси в напрямку зменшення сумарної поверхні, які призводять до зменшення дисперсності, тобто до збільшення частинок. Внаслідок цього колоїдні системи термодинамічно нестійкі.

Отже, основними чинниками, які зумовлюють відносну стійкість колоїдних систем, є малі розміри частинок, їх розвинута поверхня, броунівський рух і однойменні заряди, які спричиняють їх взаємне відштовхування.

Наявність електричного заряду у частинок дисперсної фази призводить до їх значної гідратації: полярні молекули води певним чином орієнтуються відносно заряджених частинок і взаємодіють з ними. Гідратна оболонка помітно знижує поверхневу енергію дисперсної фази і тим самим зменшує намагання частинок до укрупнення.

Природа стійкості дисперсних систем залежить від концентрації дисперсної фази, характеру взаємодії частинок одна з одною і тощо. Найбільш нестійкими є гідрофобні колоїдні системи, які мають великий запас вільної поверхневої енергії, зменшення якої відбувається внаслідок зменшення поверхні поділу фаз. Це призводить до злипання частинок, тому коагуляція є термодинамічно вигідним і довільним процесом.

Агрегативна і седиментаційна стійкості дисперсних систем взаємопов'язані. Доки колоїдна система зберігає агрегативну стійкість, вона стійка і седиментаційно. Порушення агрегативної стійкості призводить до коагуляції системи. З часом, якщо в



системі при агрегуванні утворюються досить великі угруповання, то система втрачає седиментаційну стійкість, відбувається розділення фаз дисперсної системи і утворюється осад.

Утворення під час коагуляції крупних агрегатів не завжди призводить до утворення осаду. Причиною цього є так звана конденсаційна (фазова) стійкість дисперсних систем, яка пов'язана з структурою та міцністю агрегатів, що утворюються під час коагуляції системи.

За фазовою стійкістю дисперсні системи поділяються на конденсаційно стійкі і конденсаційно нестійкі.

Конденсаційно стійкі системи утворюють при коагуляції нестійкі агрегати, які перетворюються в пухкий осад. Частинки такого осаду втрачають свою індивідуальність і рухливість, але, внаслідок наявності між агрегатами тонких прошарків рідини, зберігаються як окремі утворення досить довгий час. За певних умов такі агрегати можуть знову розпадатись на окремі часточки, тобто відбувається їх пептизація.

В конденсаційно нестійких системах утворюються агрегати з міцною структурою, які є необоротними і утворюють щільні, кристалічні осад.

Коагуляція колоїдів електролітами

Колоїдним системам властива висока розвинута поверхня поділу фаз, яка має великий надлишок вільноповерхневої енергії. Тому ці системи є термодинамічно нестійкими і мають тенденцію до самовільного зменшення міжфазної енергії. Це відбувається за рахунок зменшення поверхні частинок дисперсної фази золів. Міцели золю при цьому сполучаються у більш крупні агрегати.

Процес укрупнення колоїдних частинок в золях в результаті злипання їх під дією молекулярних сил притягання називається **коагуляцією**. Це порушення агрегативної стійкості колоїдних розчинів.

Процес осадження укрупнених частинок твердої фази золю називається **седиментацією**.



Коагуляція гідрофобних золів здійснюється поетапно (рис. 10.8):

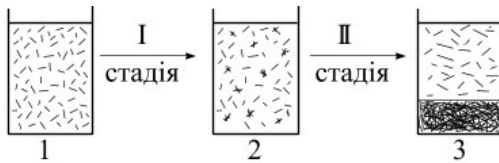


Рис. 10.8. Стадії коагуляції золів: 1 – стійка дисперсна система; 2 – прихована коагуляція; 3 – явна коагуляція (седиментація)

I стадія – період *прихованої коагуляції* – це початкова стадія коагуляції, при якій об'єднання частинок відбувається без будь-яких зовнішніх змін у золі. Частинки дисперсної фази наближуються одна до іншої і взаємно фіксуються (зчеплюються), утворюючи агрегати з декількох частинок, між якими містяться прошарки дисперсійного середовища.

II стадія – період *явної коагуляції*, (візуально видно процес агрегації) прошарки середовища в агрегаті стискаються і між частинками утворюється безпосередній контакт. Структура таких агрегатів стає міцною внаслідок кристалізації і зрощування частинок. Тверді агрегати під дією гравітаційних сил тяжіння осідають, утворюючи осад. У системах з рідким чи газоподібним дисперсійним середовищем на цій стадії відбувається повне злиття часточок (*коалесценція*).

Утворений під час коагуляції осад називають **коагулятом** або **коагелем**.

Сучасну теорію стійкості колоїдних систем розробили Б. Дерюгін, Л. Ландау, Е. Фервей, Я Овербек (1937-1991 рр.), яку називають теорією ДЛФО. Згідно з теорією ДЛФО потенціальна енергія взаємодії (U) між колоїдними частинками є алгебраїчною сумою потенціальної енергії електростатичного відштовхування (U_e) і потенціальної енергії дисперсійного притягання (U_o) між ними:

$$U = U_e + U_o. \quad (10.20)$$



Якщо $U_a > U_a$, то відштовхування переважає над притяганням і дисперсна система стійка. Якщо навпаки, то відбувається злипання, а потім випадання в осад.

Основна причина коагуляції полягає у такому зниженні дзета-потенціалу, який не перешкоджає їх об'єднанню. Для коагуляції необхідно зменшити електричний заряд колоїдних частинок.

Коагуляція дисперсних систем може бути зумовлена *різними зовнішніми чинниками*: додаванням електролітів, струшуванням, механічним перемішуванням, підвищенням температури або заморожуванням, дією ультразвукового поля, йонізуючих випромінювань, електролізом тощо.

Найбільш ефективним фактором, що викликає коагуляцію гідрофобних золів є дія електролітів. Введення електролітів приводить до збільшення кількості вільних протийонів дифузного шару, які при великій концентрації переходять у зв'язані протийони адсорбційного шару, зменшуючи товщину дифузного шару, що в свою чергу приводить до відповідного зниження ζ -потенціалу. Мінімальній стійкості колоїдів відповідає ізоелектричний стан (ζ -потенціал дорівнює нулю). Але коагуляція настає не в ізоелектричному стані, а при значенні ζ -потенціалу, меншому за величину критичного потенціалу коагуляції, що знаходиться в межах 25-30 мВ.

Експериментально встановлені закономірності коагуляції, які відомі під назвою **правило Шульце – Гарді** (1882-1900 рр.). Основними положеннями в ньому є:

1. Будь-який електроліт, введений в певній кількості, може викликати коагуляцію ліофобного золю.

2. Для початку коагуляції необхідно, щоб концентрація електроліту перевищила деяку мінімальну величину, яку називають **порогом коагуляції** (P_k) або C_k . **Поріг коагуляції** – це мінімальна кількість електроліту, необхідна для швидкої коагуляції 1 дм³ золю і виражається в ммоль/л. Це найменша концентрація електроліту, яка викликає явну коагуляцію за певний проміжок часу. Розрахувати поріг коагуляції можна за рівнянням



$$P_k = \frac{V_{el.} \cdot C_{el.}}{V_z. + V_{el.}}, \quad (10.21)$$

де $V_{el.}$ – об'єм електроліту, мл; $V_z.$ – об'єм золю, мл; $C_{el.}$ – концентрації електроліту, ммоль/л.

Поріг коагуляції обернено пропорційний заряду коагулюючих йонів у шостому степені (**закон шостого степеня Дерягіна**):

$$P_k = C \frac{\varepsilon^3 (kT)^5}{A^2 e^6 z^6} = K z^{-6}, \quad (10.22)$$

де P_k – критична концентрація електроліту (поріг коагуляції); z – заряд коагулюючого йона; C – константа, яка залежить від заряду катіона і аніона; ε – діелектрична проникність; A – константа сил притягання; k – константа Больцмана; T – температура; e – заряд електрона; K – стала величина.

Величину, обернену порогу коагуляції, називають **коагулюючою здатністю** (об'єм колоїдної системи, що скоагульована 1 ммолем йона-коагулятора) і позначають V_k :

$$V_k = \frac{1}{P_k}. \quad (10.23)$$

3. Коагуляцію викликає лише йон електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдної частинки. Чим більший заряд йону, тим сильніша його коагулююча здатність.

Згідно з **правилом Шульце-Гарді** (правило валентності), *коагулююча дія йона-коагулятора зростає зі зростанням заряду йона, знак заряду якого протилежний знаку заряду колоїдної частинки.*

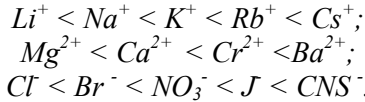
Підвищена коагулююча здатність йона-коагулятора зі збільшенням його заряду пояснюється більш сильним ефектом стиснення подвійного електричного шару колоїдної частинки. Додавання до колоїдного розчину електроліту призводить до збільшення концентрації протийонів в усіх шарах, в тому числі і в шарі адсорбційних протийонів, що веде до зменшення ζ -потенціалу. Коагулюючою частиною електроліту є той йон, який несе заряд, обернений до заряду колоїдної частинки. Наприклад, для коагуляції гідрозоля ферум(III) гідроксиду,



частинки якого мають позитивний заряд, коагулюючим йоном електроліту є його аніон.

Коагулююча здатність йонів однакового заряду зростає зі збільшенням радіуса йона.

За величиною коагулюючої здатності йони розміщуються у такій послідовності:



Найменший поріг коагуляції і найбільша коагуляційна здатність у йону Cs^+ . Це стосується неорганічних сполук.

4. Коагулююча дія органічних йонів зростає зі збільшенням адсорбційної здатності. Органічним йонам властива більша коагулююча здатність порівняно з неорганічними.

5. При коагуляції спостерігається зниження електрокінетичного потенціалу до критичної величини ($\sim 0,03V$).

Коагуляція колоїдних систем електролітами відбувається за двома механізмами – концентраційним і нейтралізаційним (адсорбційним).

Концентраційна коагуляція пов'язана зі збільшенням концентрації електроліту, який є індиферентним і не спроможний до специфічної адсорбції. Збільшення концентрації індиферентного електроліту в дисперсній системі призводить до стиснення дифузної частини ПЕШ. Внаслідок цього частина протийонів дифузного шару переходить в адсорбційний шар, що стає причиною значного зменшення ζ -потенціалу. Одночасно введення електроліту збільшує йонну силу розчину, пригнічує дифузію протийонів і зменшує розпушеність дифузного шару, що є впливовим фактором для колоїдних систем із сильно зарядженими частинками. Концентраційна коагуляція характерна для сильнозаряджених золів і суспензій.

Нейтралізаційна коагуляція спостерігається в дисперсних системах із слабозарядженими часточками, які мають низьке значення поверхневого (φ_s) потенціалу.

Коагуляцію викликають йони, здатні до специфічної адсорбції на поверхні частинок, і які заряджені протилежно до них. Адсорбуючись, ці йони знижують поверхневий потенціал,



паралельно знижується і ζ -потенціал, що призводить до наближення і злипання колоїдних часточок. Поріг нейтралізаційної коагуляції є обернено пропорційний квадрату величини заряду йона-коагулятора (**правило Ейлера-Кофе**):

$$P_{HK} = kz^{-2}. \quad (10.24)$$

Коагуляцію дисперсних систем можна викликати і за допомогою суміші електролітів. Розрізняють три випадки коагуляції сумішню електролітів: явище адитивності, антагонізму і сенсibilізації.

Адитивність суміші електролітів полягає в тому, що кожний електроліт діє відповідно до своєї коагулюючої здатності й концентрації, а загальна дія коагулюючої суміші підсумовується. Адитивність спостерігається у йонів однакового заряду і близьких за властивостями (K^+ і Na^+ , Cl^- і Br^-). Вона зустрічається рідко, наприклад, коагуляція позитивних золів сумішню $KCl + KNO_3$ або негативних – $NaCl + KCl$.

Частіше спостерігається явище **антагонізму**, пов'язане із зниженням коагулюючої дії суміші електролітів у порівнянні з чистими електролітами. Воно характерне для суміші йонів, які мають різну валентність. При антагонізмі електролітів вони протидіють один одному і для досягнення коагуляції дисперсної системи їх необхідно більше, ніж за правилом адитивності. Прикладом антагонізму є коагуляція AgI сумішню $Al(NO_3)_3$ і K_2SO_4 .

Сенсibilізацією називають взаємне посилення коагулюючої дії одного електроліту при додаванні другого. Для досягнення коагуляції дисперсної системи їх потрібно менше, ніж це необхідно за правилом адитивності. Прикладом може бути суміш $LiCl$ і $CaCl_2$, яка діє на гідрозоль HgS .

Процес коагуляції проходить за деякий проміжок часу. Система тим більш стійка, чим повільніше вона коагулює. Швидкість коагуляції визначається броунівським рухом частинок і енергією їх взаємодії при зближенні. Чим більше число частинок з'єдналося за одиницю часу, тим вища коагуляція. Кількісною мірою процесу коагуляції є **швидкість коагуляції**, яка характеризується зміною чисельної концентрації частинок ν за одиницю часу τ :



$$v_k = -\frac{dv}{d\tau}$$

Згідно з теорією швидкої коагуляції М. Смолуховського (1917 р.) процес коагуляції описується кінетичним рівнянням хімічної реакції другого порядку:

$$\frac{-dv}{d\tau} = kv^2 \quad \text{або} \quad v = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau}, \quad (10.25)$$

де $k = 4\pi Dr$ – константа швидкості коагуляції; D – коефіцієнт дифузії; r – радіус сфери дії сил притягання (критична відстань, на яку повинні наближатись частинки, щоб відбулося злипання).

За умовою **половинної коагуляції** (θ) $v = \frac{v_0}{2}$ рівняння набуває виразу:

$$v = \frac{v_0}{1 + \tau/\theta}. \quad (10.26)$$

Величина θ для кожної дисперсної системи є постійною, тому її застосовують для характеристики дисперсних систем. Величина θ являє собою час зменшення числа агрегатів у 2 рази, її знаходять експериментально. Теоретичне значення θ розраховують за рівнянням:

$$\theta = \frac{3\eta}{4kTv_0}, \quad (10.27)$$

де k – стала Больцмана.

Приклад. У три колби було налито по 100 см^3 золю $Fe(OH)_3$. Щоб викликати коагуляцію золю, потрібно додати в першу колбу $10,5 \text{ см}^3$.

1н. розчину калій хлориду; у другу – $62,5 \text{ см}^3$ 0,01н. розчину натрій сульфату; в третю – $37,0 \text{ см}^3$ 0,001н. розчину натрій фосфату. Обчисліть поріг коагуляції кожного електроліту і визначте знак заряду частинок золю.

Розв'язок. Визначимо скільки ммоль-екв KCl міститься в $10,5 \text{ см}^3$ 1н. розчину KCl : $10,5 \cdot 1 = 10,5$ ммоль-екв KCl .

Загальний об'єм розчину (золь + розчин електроліту дорівнює: $100 + 10,5 = 110,5 \text{ см}^3$).

Обчислимо поріг коагуляції (ммоль-екв) для KCl :



$$C_{KCl} = \frac{10,5}{110,5} \cdot 1000 = 95 \text{ ммоль-екв/л.}$$

Аналогічно розраховуємо пороги коагуляції для інших електролітів:

$$C_{Na_2SO_4} = \frac{62,5 \cdot 0,01}{162,5} \cdot 1000 = 3,8 \text{ ммоль-екв/л;}$$

$$C_{Na_2PO_4} = \frac{37 \cdot 0,001}{137} \cdot 1000 = 0,27 \text{ ммоль-екв/л.}$$

Електроліти KCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 мають катіони однакового заряду, а аніони – різного заряду. Чим заряд аніона вищий, тим поріг коагуляції менший. Найменший поріг коагуляції і найвища коагуляційна здатність у йонів PO_4^{3-} . Отже, частинки $Fe(OH)_3$ заряджені позитивно.



Питання для самоконтролю

1. Дайте класифікацію дисперсних систем і назвіть основні види колоїдних систем.
2. Охарактеризуйте методи одержання колоїдних систем.
3. Які властивості колоїдних систем відносяться до молекулярно-кінетичних? У чому полягає основна різниця поглинання світла в істинних і колоїдних розчинах? Поясніть ефект Тіндала?
4. Які електричні властивості характерні для колоїдних систем? Що являють собою електрокінетичні явища?
5. Поясніть виникнення заряду і будову колоїдних частинок. Яка будова подвійного електричного шару?
6. Що характеризує дзета-потенціал і за допомогою яких факторів його можна змінити?
7. Чим визначається агрегативна стійкість колоїдних частинок і чим вона відрізняється від кінетичної?
8. Чим пояснюється коагуляція? Які фактори її обумовлюють? У чому полягає правило Шульце-Гарді? В якому співвідношенні знаходяться пороги коагуляції для різних електролітів?



9. Який з розчинів електролітів в першу чергу буде викликати коагуляцію золю $Fe(OH)_3$: а) Na_2SO_4 ; б) Na_3PO_4 ; в) Na_2CO_3 ; г) $NaCl$.

10. Скласти формулу міцели золю аргентум хлориду, який одержують при взаємодії розчину аргентум нітрату та надлишку розчину калій хлориду.

11. МІКРОГЕТЕРОГЕННІ ДИСПЕРСНІ СИСТЕМИ

Суспензії, емульсії та піни являють собою мікрогетерогенні системи з більш низькою дисперсністю у порівнянні з ліофобними золями. Близькість таких систем до золів визначається не тільки мікрогетерогенністю, тобто наявністю двох фаз – дисперсійного середовища і дисперсної фази й великої поверхні поділу між ними, але й малою агрегативною стійкістю, якщо такі системи не захищені стабілізаторами. Суспензії, емульсії та піни характеризуються деякими специфічними властивостями.

Суспензії – мікрогетерогенні системи, в яких дисперсна фаза тверда, а дисперсійне середовище – рідке. Суспензії одержують шляхом диспергування нерозчинних твердих речовин у рідкому середовищі. Диспергування здійснюють за допомогою дробильних пристроїв і млинів.

Для одержання агрегативно стійкої суспензії, крім необхідного ступеня дисперсності твердої речовини й нерозчинності її в рідкому середовищі, необхідні дві умови: поверхня речовини дисперсної фази повинна бути гідрофільною, тобто змочуваною рідиною й у системі повинен бути присутнім стабілізатор у вигляді йонів електроліту, молекул поверхнево-активної речовини або захисного ліофільного полімеру.

Суспензії можна розглядати як проміжну стадію при коагуляції ліофобних золів, якщо процес злипання частинок загальмувати в момент, коли розміри злиплих частинок досягнуть необхідних значень. Властивості суспензій визначаються дисперсністю, наявністю поверхні поділу між



фазами і формою частинок. Суспензії є кінетично нестійкими системами унаслідок низького ступеня дисперсності. Тому в суспензіях слабо виявляється броунівський рух, а осмотичний тиск і дифузія зовсім не проявляються.

До суспензій, як і до грубодисперсних систем, зовсім не застосовується закон розсіювання світла Релея, тобто їм не властиве явище опалесценції та ефект Тіндала.

У суспензіях, як і в золях, виявляються поверхневі властивості. Деякі суспензії є адсорбентами і застосовуються як каталізатори. Адсорбція йонів електролітів на поверхні частинок суспензії приводить до утворення захисних шарів, які обумовлюють агрегативну стійкість суспензій. Явище адсорбції йонів частинками суспензії може супроводжуватися утворенням подвійного електричного шару з визначеною величиною потенціалу.

Концентровані суспензії здатні до структуроутворення у вигляді тістоподібної пластичної маси-пасти. Структура таких суспензій з часом ущільнюється, при висиханні вона перетворюється на тверду масу. Це явище широко використовується в будівельній техніці для виробництва в'язучих речовин, будматеріалів; при використанні ґрунтових робіт.

Піна – дисперсія газу або повітря в рідкому чи твердому середовищі. Тому існують як рідкі, так і тверді піни. Піни являють собою типову ліофобну систему.

Піна – це дисперсна система, яка складається із комірок – бульбашок газу, розділених плівками рідини чи твердою речовиною. Зазвичай газ розглядають як дисперсну фазу, а рідину (або тверду речовину) – як дисперсійне середовище. Дисперсність пін можна оцінити середнім діаметром утворених бульбашок та розподілом бульбашок за розмірами. Розміри бульбашок мають широкий діапазон – від сотих долей міліметра до декількох міліметрів. Структура піни, в основному, визначається співвідношенням об'ємів газової та рідкої фаз, і в залежності від цього співвідношення комірки піни можуть мати сферичну чи багатогранну форму. Комірки піни приймають форму близьку до сферичної в тому випадку, коли об'єм газової



фази перевищує об'єм рідини не більше ніж в 10-20 разів. В таких пінах плівки бульбашок мають відносно більшу товщину. Комірки пін, для яких співвідношення об'ємів газової і рідкої фаз складають кілька десятків і навіть сотень, розділені дуже тонкими рідкими плівками, їх комірки являють собою багатогранники.

Одними з перших, хто досліджували структуру піни, були бельгійський вчений Ж. Плато та американський фізик – теоретик Дж. Гіббс, які сформулювали наступні геометричні правила, що визначають структуру піни:

1. В кожному ребрі багатогранника – комірки сходяться три плівки, кути між якими рівні і складають 120° . Місця стиків плівок (ребра багатогранників) характеризуються потовщеннями, які утворюють в поперечному перерізі трикутники. Ці потовщення названі каналами Плато-Гіббса. Вони являють собою взаємозв'язану систему і пронизують весь каркас піни.

2. В одній точці сходяться чотири канали Плато-Гіббса, утворюючи однакові між собою кути в $109^\circ 28'$.

Отже, *три мильні плівки стають механічно стабільними, коли розташовані по відношенню одна до одної під кутом 120° , а вже чотири - під кутами в $109^\circ 28'$.*

Розрізняють розведені дисперсії газу в рідині, які називаються **газовими емульсіями**. Такі піни містять більше 70% газової фази в об'ємі піни. У концентрованих пінах газоподібна фаза є основною (до 99% об'єму) частиною системи.

Кратність піни – відношення об'єму піни до об'єму рідини, що міститься в ній. За кратністю піни поділяються на *розведені і концентровані*.

Утворення стійких пін можливе тільки при наявності *стабілізаторів-піноутворювачів*. Піноутворювачами є ПАР, які поділяють на два типи:

1) першого роду – зменшують величину поверхневого натягу (нижчі спирти і кислоти);



2) другого роду – на поверхні поділу утворюють міцні адсорбційні драглеподібні плівки (мила, алкалоїди, таніни, деякі барвники, білки, карбометилцелюлоза тощо).

Піни, що утворюються за допомогою піноутворювачів, мають велику механічну міцність структурованих адсорбційних шарів.

Рідини, які здатні тверднути, утворюють *тверді піни* (пемза, пінопласт, пінополістирен тощо).

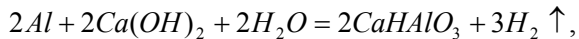
Піни широко використовуються в різних галузях сучасної техніки: при гасінні пожеж (особливо нафтових родовищ, продуктів її крекінгу), при флотаційному збагаченні руд, у виробництві харчових і кондитерських виробів (хліб – це приклад твердої піни), теплоізоляційних матеріалів (мікропориста гума, пінобетон, пориста цегла).

Добування пін відбувається шляхом диспергування повітря або газів в рідині, які містять ПАР. Диспергування газу відбувається в шарі рідини (барботажні піни) або за допомогою мішалок в об'ємі рідини. Також застосовують піногенератори різних конструкцій. Утворення піни в них відбувається на сітках, що встановлені на шляху газорідинного потоку. Такі піногенератори забезпечують утворення великої кількості піни необхідної кратності, що дозволяє швидко гасити пожежі і особливо горіння різних речовин.

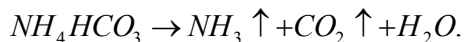
Піни одержують також конденсаційним методом, при якому відбувається виділення будь-якого газу, що утворюється за рахунок хімічної реакції або біохімічного процесу. Так у вогнегасниках відбувається хімічна реакція:



при виробництві газобетону:



при випіканні хліба:



Піни, що утворюються, можна руйнувати за допомогою різних методів: дією перегрітої пари, ультразвуку або введенням піногасників. Піногасники – це ПАР, які мало розчиняються у воді, але швидко розтікаються на її поверхні у вигляді



мономолекулярного шару. Вони витискають піноутворювачі з поверхневого шару плівки і тим самим на декілька порядків знижують стійкість пін. Піногасниками можуть бути деякі спирти, поліаміди жирних кислот, рідкі жирні кислоти і їх гліцериди, пропіленгліколи і їх похідні, силіконові масла.

Емульсіями називаються дисперсії рідин в рідких дисперсійних середовищах, які взаємно нерозчинні (дисперсна фаза і дисперсійне середовище різко відрізняються за полярністю). Емульсії є двох типів: прямі і обернені. Більш полярною рідиною звичайно є вода (*B*), малополярну рідину прийнято називати «масло» (*M*). В зв'язку з цим пряму емульсію позначають *M/B* «масло у воді» (емульсії *I* роду), а обернену – *B/M* «вода у маслі» (емульсії *II* роду). Можливі також так звані «множинні емульсії», в яких дисперсійне середовище частково дисперговане в краплинах дисперсної фази.

Емульсії за концентрацією дисперсної фази поділяють на три групи:

- 1) розведені (з концентрацією дисперсної фази не вище 0,1% об'єму емульсії);
- 2) концентровані (з концентрацією дисперсної фази 0,1-70% об'єму);
- 3) висококонцентровані (з вмістом дисперсної фази вище 70% об'єму емульсії).

Висококонцентровані емульсії за структурою і властивостями подібні пінам, тому їх іноді називають **спумоїдними (піноподібними) емульсіями**.

Стійкість емульсій, у першу чергу, залежить від концентрації дисперсної фази. Більш стійкими є розведені емульсії, а висококонцентровані – менш стійкі. Висококонцентровані емульсії мають частинки більших розмірів і різної форми, їх називають **полідисперсними**.

Утворення стійких емульсій можливе при застосуванні стабілізаторів, які називають *емульгаторами*, якими є звичайні та високомолекулярні ПАВ (окси- і сульфоспирти, солі і амінопохідні жирних кислот, амонієві основи, білки, сапонін, крохмаль, казеїн, желатина, поліакриламід, поліоксетилен). Для емульсій типу *M/B* емульгатором є розчинні у воді білки,



крохмаль, мила лужних металів. Для емульсій типу V/M – мила важких металів, деякі соли, каучук. Емульгатор адсорбується на межі поділу фаз і при цьому зменшує питому вільну поверхневу енергію.

Якщо розчинна у воді і нерозчинна в маслі ПАР приводить до зниження поверхневого натягу на межі міжфазний шар – вода утворюється емульсія типу M/B і навпаки, якщо ПАР розчинна в маслі утворюється емульсія типу V/M .

Установити тип емульсії можна різними шляхами:

– при нанесення краплі емульсії на пластинку, покриту шаром парафіну, крапля розтікається, якщо дисперсійним середовищем є масло, і не розтікається, коли таким служить вода;

– до розглянутої під мікроскопом краплі емульсії один раз підводять краплю води, а інший раз – масло. Якщо мається емульсія m/v , то крапля води зливається з дисперсійним середовищем, якщо – v/m , то зливається підведена крапля масла. Застосовують і інші методи визначення типу емульсій.

Тип емульсії можна встановити також кондуктометричним методом. Якщо дисперсійним середовищем є вода, електропровідність якої висока, то це емульсія типу M/B . В той же час електрична провідність емульсій типу V/M дуже низька.

Під дією ультрафіолетового випромінювання в темряві емульсії V/M флуоресціюють на відміну від емульсій типу M/B , які забарвлення звичайно не набувають.

Легко встановити тип емульсії нанесенням краплини емульсії на фільтрувальний папір. Якщо пляма швидко розпливається, а в центрі залишається невелика краплинка («масло»), то це емульсія типу M/B .

Тип емульсії залежить від властивостей поверхні емульгатора. За **правилом Банкрофта** рідина, в якій розчиняється емульгатор, вважається дисперсійним середовищем.

Це означає, що гідрофільні емульгатори сприяють утворенню емульсій типу M/B , а гідрофобні – типу V/M . Механізм стабілізуючої дії емульгаторів полягає в утворенні на частинках дисперсної фази захисних оболонок, які запобігають їх



зливанию. Дія емульгаторів залежить від співвідношення гідрофільних і ліпофільних ділянок їх молекули. Це співвідношення називають **гідрофільно-ліпофільним балансом (ГЛБ)**.

Великі значення ГЛБ відповідають гідрофільним ПАР, що стабілізують прямі емульсії. Навпаки, малі значення ГЛБ характерні для олеофільних ПАР, що стабілізують обернені емульсії.

Найбільшу емульгуючу дію мають мила лужноземельних металів, які стабілізують емульсії типу B/M і лужні мила, що стабілізують емульсії типу M/B (рис. 11.1).

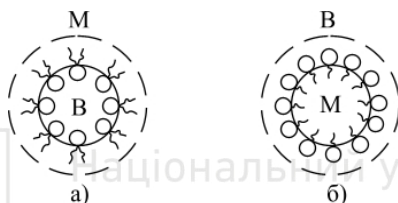


Рис. 11.1. Схема стабілізації емульсії B/M (а) і емульсії M/B лужним милом (б)

Процеси руйнування емульсій наближені за природою і механізмами протікання до процесів руйнування пін. В розведених емульсіях відбувається седиментація краплин: вгору – при меншій густині дисперсійної фази (наприклад, утворення вершків) або вниз – в зворотному випадку.

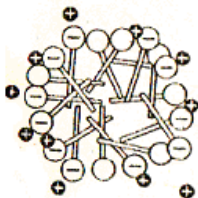
Аерозолями називають дисперсні системи, утворені рідкими або твердими частинками в газах, як правило у повітрі. Системи з рідкою дисперсною фазою – *це тумани*, з твердою – *дим, пил і порошки*.

За розміром частинок, що складають аерозольну систему, усі аерозолі поділяють на *високодисперсні* (діаметр частинок менший ніж 10 нм), *тонкодисперсні* ($10 \leq d \leq 100$ нм) і *грубодисперсні* (діаметр частинок більший ніж 100 нм). В природі аерозолі обумовлюють практично усі метеорологічні, в тому числі грозові, явища. В сільському господарстві з використанням аерозолів пов'язані проблеми штучного дощування, застосування отрутохімікатів для боротьби зі шкідниками і хворобами рослин. В техніці – це очищення

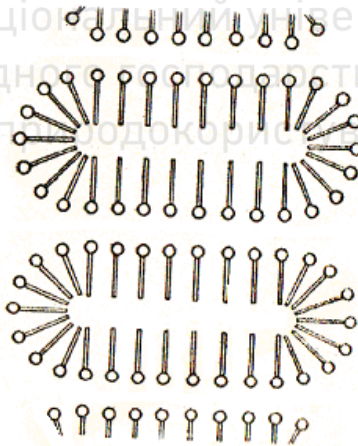


повітря, різних технологічних газових сумішей, вловлювання цінних матеріалів з газів, що викидаються. В побуті і медицині – це застосування аерозольної форми препаратів, ліків, лаків, фарб тощо. З проблемою захисту від аерозолів, які утворюються під час роботи атомних електростанцій, переробці руд, при згорянні палива, при аваріях в промисловості, вибухах військових речовин, викидів вулканічних газів тощо, пов'язані ключові питання охорони здоров'я людей і захисту навколишнього середовища.

Колоїдні ПАР. Карбонові ланцюги молекул ПАР в полярному розчиннику – воді об'єднуються в компактне ядро, а гідратовані полярні групи, що повернені в бік водяної фази, утворюють гідрофільну оболонку. Такий асоціат молекул ПАР (з числом молекул 20-100 і більше) є сферичною колоїдною часточкою (міцелою) (рис. 11.2).



а



б

Рис. 11.2. Схема будови сферичних (а) і пластинчастих (б) міцел колоїдних ПАР

Міцелярні дисперсні ПАР виявляють властивості, які належать колоїдно-дисперсним системам: світлорозсіювання, електропровідність, швидкість дифузії, в'язкість тощо.



Здатність до міцелоутворення властива не усім ПАР, а тільки тим, які мають оптимальні співвідношення між гідрофобною і гідрофільною частинами, що визначається величиною ГЛБ. До міцелоутворюючих ПАР відносяться натрієві, калієві і амонієві солі жирних кислот з довжиною ланцюга C_{12-20} , алкілсульфати, алкілбензенсульфонати та інші синтетичні йоногенні і нейоногенні ПАР. При збільшенні вмісту ПАР в розчині вище деякої критичної концентрації спостерігається помітний зріст світлорозсіювання; ізотерми поверхневого натягу замість звичайного поступового зниження поверхневого натягу мають злом, а при подальшому зростанні концентрації значення поверхневого натягу залишається незмінним. Аналогічно злом з'являється і на кривих концентраційної залежності питомої і еквівалентної електропровідності розчинів йоногенних ПАР. Концентрація, вище якої починається міцелоутворення, називається **критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ)**.

Дослідження водних дисперсій, що утворюють міцели ПАР, показали, що міцелоутворення як шляхом конденсації молекул в міцели, так і шляхом диспергування макрофаги може відбуватися тільки вище деякої температури T_k , яку називають *точкою Крафта* (рис. 11.3). Нижче температури T_k розчинність ПАР мала і є меншою ніж ККМ. В цій області температур існує рівновага між кристалами мила і істинним розчином ПАР, концентрація якого зростає по мірі зростання температури. Тому в розчинах ПАР, для яких точка Крафта лежить в області вище $50-80^{\circ}\text{C}$, за звичайних умов міцелоутворення не спостерігається.

Для усіх міцелоутворюючих ПАР ККМ лежить в області малих значень концентрацій ($10^{-5}-10^{-2}$ кмоль/м³). Зі зростанням вмісту ПАР в розчині (в десятки і сотні разів, що перевищує ККМ) сферичні міцели перетворюються в анізотричні еліпсоїдальні і циліндричні, а потім в паличкоподібні, стрічкові і пластинчасті міцели (рис. 11.3).

Подібні системи, проміжні між істинними рідинами і твердими тілами, часто називають **рідкими кристалами** (рис. 11.3). Таким чином система ПАР – вода може при зміні вмісту компонентів переходити в різні стани: від гомогенної системи,



через стадію ліофільної колоїдної системи, до макрогетерогенної системи.

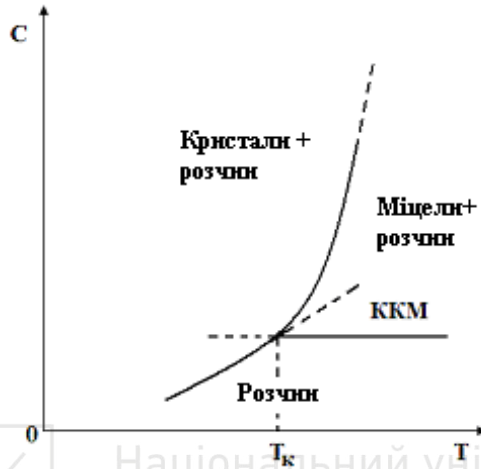


Рис. 11.3. Залежність розчинності ПАР від температури

Введення в систему ПАР – вода третього компоненту, в залежності від його природи, може або перешкоджати міцелоутворенню, або сприяти цьому процесу. Введення, наприклад, нижчих спиртів, але в малій кількості, приводить до зниження ККМ, тобто це полегшує міцелоутворення. Це явище – введення в склад міцел третього компоненту, який не розчиняється або слабо розчиняється в дисперсійному середовищі, називається **солюбілізацією** або **колоїдним розчиненням**. Розрізняють пряму солюбілізацію (в водних дисперсіях ПАР) і зворотню (в карбоногідрогенних системах).

Солюбілізація широко застосовується в промисловості при виготовленні синтетичних латексів, для збільшення добування нафти, в емульсійній полімеризації, в поліграфічному, харчовому і фармацевтичному виробництвах.

Питання для самоконтролю

1. Дайте характеристику суспензіям, емульсіям, аерозолям і пінам.
2. Що таке прямі і зворотні емульсії?



3. Що являють собою піни? Поясніть їх будову. Що таке кратність піни? Поясніть правило Плато.
4. Наведіть приклади застосування пін.
5. Поясніть дію піноутворення і піногасників. Наведіть приклади.
6. Що є основним фактором піноутворення? Що використовують для стабілізації пін?
7. Які є види та типи пін?
8. Охарактеризуйте основні властивості гелів.
9. Що називається критичною концентрацією міцелоутворення?
10. Наведіть приклади колоїдних ПАР.

12. РОЗЧИНИ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК (ЛІОФІЛЬНІ СИСТЕМИ)

Колоїдна хімія вивчає також інші високодисперсні системи – розчини ВМС білків, целюлози, каучуку, які отримали назву ліофільних (гідрофільних) золів і були віднесені до типових колоїдів, оскільки володіли загальними властивостями, характерними для колоїдних систем, а саме:

1. Тепловий рух частинок розчиненої речовини, броунівський рух.
2. Дуже мала швидкість дифузії.
3. Нездатність частинок проникати крізь напівпроникні мембрани (діаліз, ультрафільтрація).
4. Порівняно невелика величина осмотичного тиску навіть при значній ваговій концентрації.
5. Більш повільний перебіг в розчинах ВМС фізичних і хімічних процесів порівняно з низькомолекулярними сполуками (НМС).
6. Підвищена здатність до утворення різних молекулярних комплексів.
7. Здатність до коагуляції і пептизації від впливом зовнішніх факторів.



8. Ступінь дисперсності частинок дисперсної фази ВМС близька до колоїдних – 10^6 - 10^7 см⁻¹.

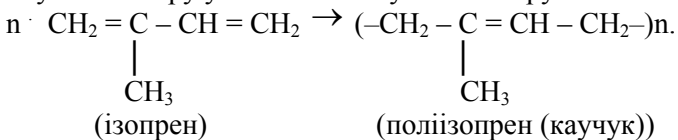
ВМС або полімери мають велику молекулярну масу (від 10000 до мільйонів) і відповідно великий розмір молекул, тобто містять у складі своїх молекул десятки і сотні тисяч (мільйонів) атомів. Побудовані вони з елементарних ланок, які повторюються, внаслідок взаємодії і з'єднання між собою однакових або різних молекул-мономерів. ВМС здатні до утворення термодинамічно рівноважних молекулярних розчинів з особливими термодинамічними властивостями, що обумовлені гнучкістю ланцюгів макромолекул, яким властива велика кількість конформацій.

В розчинах, в залежності від характеру взаємодії макромолекул, ВМС можуть існувати або у вигляді гнучких ланцюгів (статистичних клубків), або як щільні глобули згорнутих ланцюгів, або у вигляді асоціатів однієї молекули з іншою.

ВМС діляться на дві групи: **природні** (натуральний каучук, смоли, целюлоза, білки, крохмаль) та **штучні** (штучні смоли, похідні целюлози, синтетичні каучуки). Іноді їх ділять на три групи: — **природні, штучні, синтетичні**. До синтетичних належать всі полімери, отримані шляхом синтезу ВМС (капрон, нейлон, поліетилен). До штучних – сполуки, отримані в результаті хімічної обробки природних ВМС (це похідні целюлози).

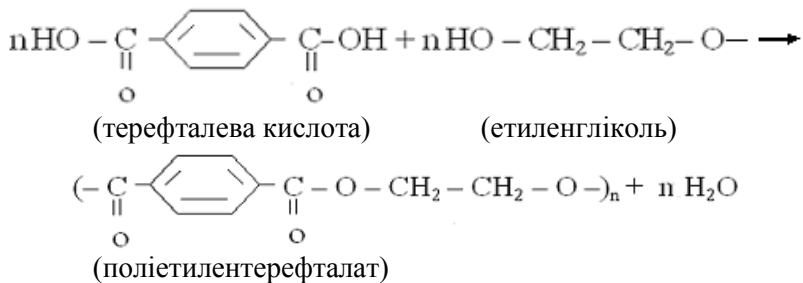
ВМС утворюються полімеризацією або поліконденсацією мономерів.

Полімеризація відбувається з мономерів, які містять молекули з ненасиченими кратними зв'язками ($CH_2 = CH$, $CH_2 = CH - CH = CH_2$). При цьому подвійний зв'язок між атомами кожної з молекул мономеру розривається і за рахунок таких зв'язків відбувається сполучення величезної кількості (n) молекул мономеру у великі молекули полімеру:

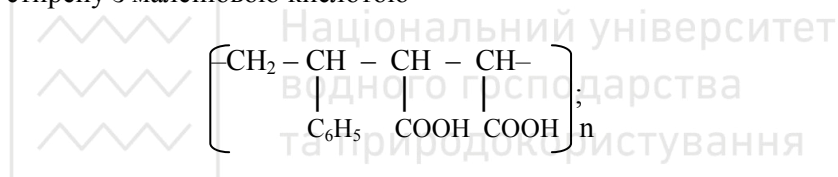




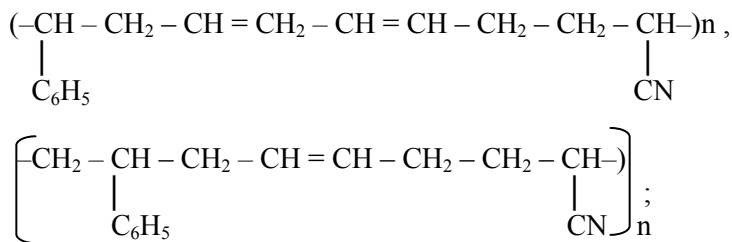
Поліконденсація супроводжується виділенням низькомолекулярних речовин:



ВМС, що утворені з двох-трьох і більше ланок різного складу, поєднують у собі властивості вихідних мономерів. Їх називають сополімерами. Прикладами сополімерів є сополімери стирену з малеїною кислотою



сополімери стирену з бутадієном і акрилонітрилом



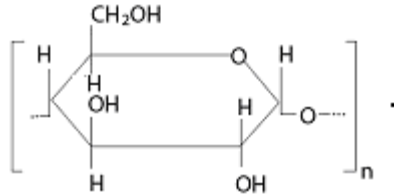
сополімери аценафтилену з вінілкарбазолом, стиреном, метакрилатом, вінілацетатом, ізобутиленом тощо. Їх застосовують в якості термостійких йоннообмінних смол, плівок, волокон, штучного ґрунту тощо.

Високомолекулярні сполуки можуть мати як органічну, так і неорганічну природу.



Для утворення ланцюгів полімерних сполук можуть служити не тільки Карбон або Силіцій, але і Алюміній, Бор, Магній, Фосфор, Титан тощо.

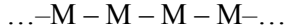
Значну кількість природних високомолекулярних сполук біологічного походження (вуглеводи, білки) також відносять до полімерів (біополімерів), наприклад целюлозу, крохмаль, полісахариди:



Клітини усіх тканин живих організмів і рослин та міжклітинна рідина також є біополімерами.

Будова молекул високополімерів залежить від будови молекул вихідних мономерів. Макромолекули, що утворюються при полімеризації, можуть мати лінійну, розгалужену, сітчасту, двомірну (площинну), просторову (тримірну) форму (рис. 12.1).

Лінійними називаються полімери, макромолекули яких існують у вигляді довгих нерозгалужених ланцюгів:



Дуже часто лінійні ланцюги мають бокові відгалуження і тоді вони називаються **розгалуженими**. Це двомірні полімери.

Іноді однорідні лінійні макромолекули під впливом певних факторів можуть вступати у взаємодію одна від одного з утворенням зшитих в просторі макроструктур, які мають тривимірний характер.

Наприклад, молекули целюлози, крохмалю і глікогену складаються з глюкозних залишків (рис. 12.1, в), які з'єднуються між собою через атоми Оксигену. Макромолекула целюлози має лінійну форму будови, а макромолекули крохмалю і глікогену складаються з розгалужених ланцюгів, а саме – молекула крохмалю має деревоподібну, а глікогену – кушоподібну форму (рис. 12.2).



Національний університет
водного господарства
та природокористування

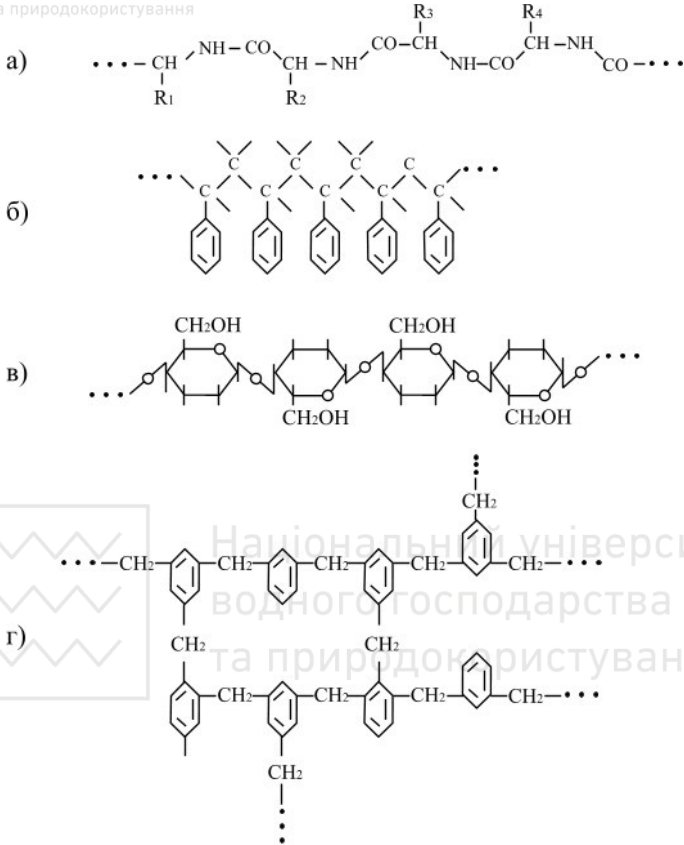


Рис. 12.1. Структура ланцюгів високополімерів:
а – поліпептиду; б – полістирену; в – целюлози; г – резиту

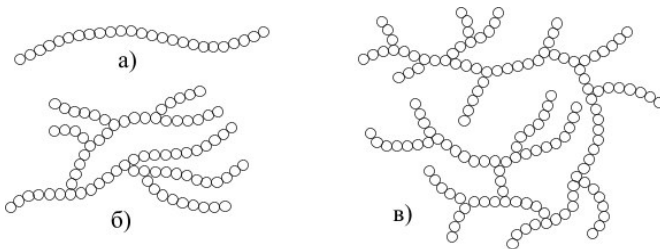


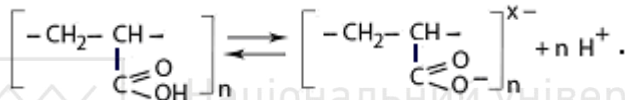
Рис. 12.2. Схема зображення макромолекул:
а – целюлози; б – крохмалю; в – глікогену



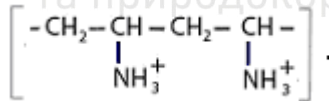
Якщо полімери в основному або бічних ланцюгах містять йоногенні групи, їх називають **поліелектролітами**. До них відносяться желатина, казеїн, альбумін і альгірати. З синтетичних поліелектролітів до них відносяться поліакрилова кислота, поліакриламід і інші полімери, які містять кислотні ($-COO^-$, $-HOSO_3^-$, $-OPO_3H_2^-$) або основні ($-NH_3^+$, $-NHC(NH_2)_2^+$, $-N(CH_3)_3^+$) групи.

До полікислот відносяться нуклеїнові кислоти, більшість муколісахаридів, гіалуронова, альгінова і карагінова кислоти, гуміарабік.

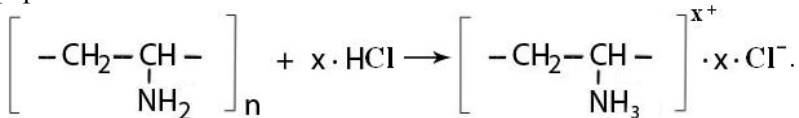
Найпростіша синтетична поліакрилова полікислота у водному розчині слабо дисоціює:



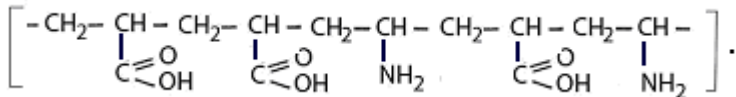
Типовим представником поліоснов є полівініламін, йонізація якого в кислому середовищі відбувається із захопленням протону:



Поліоснови, як і полікислоти сильніше йонізовані у сольовій формі:



Сполуки, в яких в одному ланцюгу сполучаються кислотні і основні групи, називаються **поліамфолітами**, наприклад:

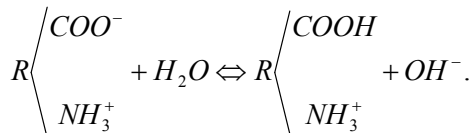


До поліамфолітів відносяться усі білки. Поліамфоліти відіграють велику роль в природі: в склад біологічних мембран входять ліпіди, які містять аміні і кислотні залишки, що

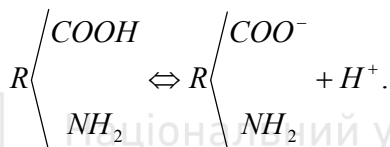


визначають їх амфотерні властивості. В білковій молекулі є дві полярні групи: основна – NH_2 і кислотна – $COOH$, які і надають молекулі амфотерних властивостей.

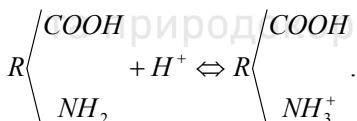
У водних розчинах поліамфоліти дуже легко гідролізуються за рівнянням:



Макромолекула білка здатна дисоціювати як кислота, тобто з відщепленням іонів H^+ , тому молекула білка має негативний заряд:



В кислому середовищі білкові молекули заряджаються позитивно:



Таким чином, знак зарядів амфотерних молекул білка залежить від реакції розчину (рис. 12.3). З рисунка, точка перетину кривої з пунктирною лінією, відповідає нейтральному стану макромолекули в розчині.

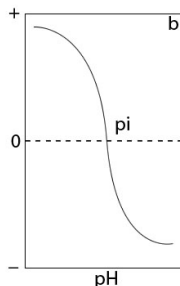


Рис. 12.3. Залежність заряду амфотерного поліелектроліту від pH розчину



Макромолекули білка мають спіралевидну конфігурацію, яка може змінюватися залежно від знаку їх заряду. Так, в нейтральному стані білка протилежно заряджені йони $-NH_3^+$ і $-COO^-$ вільно притягуються один до одного і викликають скорочення білкової нитки і відбувається скручування їх у спіраль (рис. 12.4, б). В кислому та лужному середовищі відбувається відштовхування цих груп і молекула розтягується (рис. 12.4, а, в).

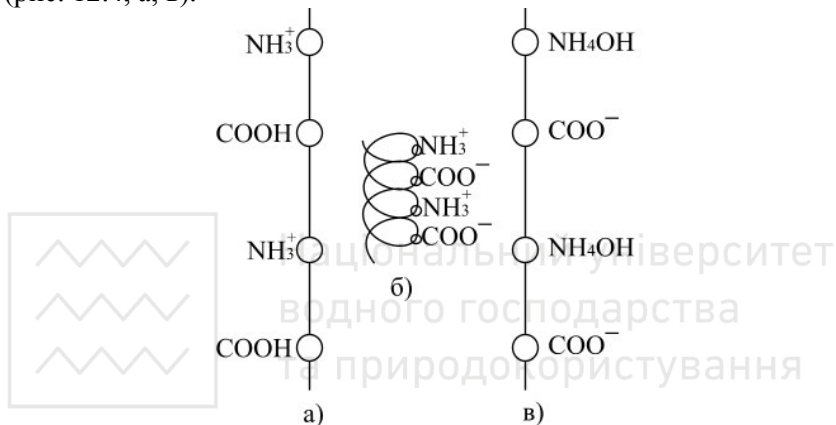


Рис. 12.4. Стан білкової молекули при різних значеннях pH :
а – $pH < pI$; б – $pH = pI$; в – $pH > pI$

Значення pH розчину білка, при якому білок стає електронейтральним, називається **ізоелектричною точкою білка**. Такий ізоелектричний стан (pI) у різних білків настає при різних концентраціях йонів гідрогену розчину. Кожний білок має своє значення pH , при якому він знаходиться у ізоелектричному стані. (табл. 12.1).

Таблиця 12.1

Значення pI деяких білків

Кислі білки	pI	Лужні білки	pI
Пепсин	1,0	γ -Глобулін	6,4-7,2
Казеїн	4,	Гемоглобін	7,07
Желатин	4,7	Гліадін пшениці	9,8
Альбумін яйця	4,8	Цітохром С	10,6



В ізоелектричній точці протилежно заряджені групи $-NH_3^+$ та $-COO^-$ притягуються одна до одної, і молекула білка закручується у спіраль (рис. 12.4, б). При зміщенні pH від ізоелектричної точки в бік зменшення або збільшення pH однойменно заряджені групи відштовхуються, і молекула білка розпрямляється, набуваючи лінійної форми (рис. 12.4, а, в).

Набухання і розчинення ВМС

Особливість розчинення ВМС полягає у тому, що розчинність полімерів можлива лише у тих розчинниках, до яких вони ліофільні, тобто гідрофільні полімери розчиняються у воді та інших полярних розчинниках, а гідрофобні полімери – у вуглеводнях. Так, желатина розчиняється у воді, а каучук – у бензені.

Якщо полярність розчинника не співпадає з полярністю ВМС, в цьому випадку при розчиненні утворюються колоїдні розчини, а споріднені ВМС і розчинник утворюють істинні розчини. Наприклад, розчин каніфолі у воді є істинним розчином, а якщо до цього розчину додати етилового спирту – утворюється колоїдний розчин (дисперсія каніфолі у спирті).

Розчиненню полімеру передують **набухання** – проникнення молекул розчинника в середовище ВМС (полімеру) та пов'язане з цим збільшення маси і об'єму зразка полімеру (Δm і ΔV). Процес набухання зводиться до двох процесів: до процесу сольватації і процесу розподілення в полімері низькомолекулярної (НМ) рідини.

Набухання і розчинення ВМС – самовільний процес, що відбувається при зменшенні енергії Гіббса ($\Delta G < 0$). На процес впливають такі фактори: в'язкість розчинника, молекулярна маса полімеру, його надмолекулярна структура, температура розчинення, хімічна природа полімеру і розчинника.

Підвищення в'язкості розчинника зменшує швидкість проникнення рідини в полімер, а це значно сповільнює процес набухання. Навпаки підвищення температури прискорює процеси набухання і розчинення.

Істотно впливає на процес розчинення зростання молекулярної маси полімеру. Більша довжина макромолекули



потребує більшої витрати енергії на розрив усіх зв'язків в макромолекулі, тому розчинність зменшується.

Набухання поліелектролітів у воді залежить від стану окремих ланок макромолекули білка. В ізоелектричній точці білка (pI) протилежно заряджені групи $-NH_3^+$ та $-COO^-$ притягуються і молекула білка закручується у спіраль (згортається). Проникнення розчинника у макромолекулу зменшується, тому в ізоелектричній точці набухання мінімальне. При зміні pH в кислий або лужний бік від ізоелектричної точки однойменно заряджені групи відштовхуються, і молекула білка розпрямляється, що призводить до зростання набухання.

Розрізняють обмежене і необмежене набухання. **Необмежене набухання** – це набухання, яке закінчується розчиненням полімеру (розчинення білка у воді, або каучуку у бензині).

Обмежене набухання – це набухання, яке не доходить до стадії розчинення. Полімер поглинає НМ рідину, але в ній не розчиняється або розчиняється мало, утворюючи драглі (желатина у воді).

Здатність полімерів до набухання характеризується ступенем набухання α – відношення маси поглиненої НМ рідини до маси полімеру до набухання:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} 100\%,$$

де m – маса набухшого полімеру, m_0 – маса полімеру до набухання.

В'язкість ВМС

В'язкість ВМС зі збільшенням концентрації непропорційно зростає. При малих концентраціях – повільно, при великих – різко. Це свідчить про збільшення об'єму дисперсної фази ВМС за рахунок гідратації. Формула, яка встановлює зв'язок в'язкості розчину ВМС від його концентрації і молекулярної маси має вигляд:

$$\eta_{\text{nut}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K_M MC,$$



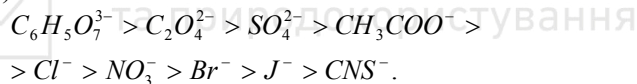
де $\eta_{\text{пит.}}$ – питома в'язкість розчину ВМС, M – молекулярна маса розчиненого полімеру, C – концентрація розчину полімеру, K_M – константа для кожного полімер гомологічного ряду, η – в'язкість золю, η_0 – в'язкість дисперсійного середовища. З цього рівняння знаходять молекулярну масу полімеру.

В'язкість ВМС залежить від способу приготування і змінюється у часі (збільшується з часом); залежить від температури: з підвищенням температури – зменшується.

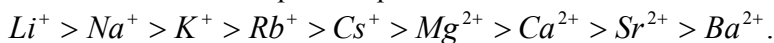
Стійкість розчинів ВМС

Порушення стійкості розчинів ВМС досягається шляхом погіршення їх розчинності. Для цього змінюють температуру, додають розчинники або електроліти. При цьому відбувається процес висолювання. **Висолування** – явище виділення в осад розчиненої ВМС під впливом великої концентрації електроліту.

Дослідженнями встановлено, що на висолування гідрофільних полімерів впливають як аніони, так і катіони. Висолююча дія аніонів відображається рядом (ряд Гофмейстера):



Катіони мають менший висолуючий ефект, їх можна розмістити в такий ліотропний ряд:



Висолуюча дія йонів залежить від їх зарядів, якщо концентрації цих йонів однакові. Це пояснюється більшою гідратацією йонів з більшою величиною заряду порівняно з меншою.

На висолування високомолекулярних сполук значно впливають рідини, які добре розчиняються в дисперсійному середовищі, і практично не розчиняють полімер. Приклади такої рідини є етиловий спирт. За допомогою спирту і суміші спирту з етером висолуються практично повністю більшість гідрофільних полімерів.

Явище висолування характеризується оборотністю. Оборотність цього явища полягає в тому, що після видалення з



осаду полімеру електроліту полімер знову може розчинитися з поновленням основних властивостей, які мав розчин до висолювання.

Під час змішування розчинів ВМС з розчинами електролітів, з ацетоном, спиртом, з розчинами інших ВМС, можуть утворюватись краплі рідкої ВМС. З часом краплі зливаються і у вигляді концентрованого розчину ВМС осідають на дно, а зверху залишається шар більш розведеного розчину ВМС. Концентрований шар ВМС називають **коацерватом**, а явище, при якому утворюється коацерват, називається **коацервацією**.

Коацервацію вважають незакінченим, початковим процесом висолювання, при якому міцели втрачають дифузний шар і зберігають гідратний шар, молекули якого з'єднуються в рідкі краплі коацервату. Наприклад, якщо до розчину альбуміну поступово добавляти концентрований розчин натрій сульфату, утворюється коацерват альбуміну.

Питання для самоконтролю

1. Які сполуки називають амфолітами? Чому білки та амінокислоти проявляють амфолітні властивості? Що таке біполярний йон?
2. Що таке ізоелектричний стан та ізоелектрична точка? Які властивості проявляє амфоліт в цій точці? Для яких сполук характерний ізоелектричний стан?
3. Як змінюється значення рН та як змінюється значення оптичної густини розчину желатини в ізоелектричній точці?
4. Підтвердити амфотерність аміноацетатної кислоти рівняннями хімічних реакцій.
5. Що відбувається з амфолітом при переході в ізоелектричний стан?
6. Поясніть процес набухання та розчинення ВМС.
7. Що таке ступінь набухання полімеру і які методи його визначення?
8. Які фактори обумовлюють висолювання ВМС?
9. Дайте визначення в'язкості розчинів полімерів і наведіть зв'язок її з концентрацією і молекулярною масою ВМС.
10. Охарактеризуйте явище коацервації. Наведіть приклади.



ЛІТЕРАТУРА

1. Фізична та колоїдна хімія : навч. посібник / А. І. Костржицький, О. Ю. Калінков, В. М. Тіщенко, О. М. Берегова. — К. : Центр навчальної літератури, 2008. — 496 с.
2. Мороз А. С. Фізична та колоїдна хімія / А. С. Мороз, А. Г. Ковальова. — Львів : Світ, 1994. — 280 с.
3. Гомонай В. І. Фізична та колоїдна хімія : підручник / В. І. Гомонай. — Вінниця : Нова книга, 2007. — 494 с.
4. Турчин П. Ф. Фізична та колоїдна хімія : навч. посібник / П. Ф. Турчин. — Рівне : НУВГП, 2009. — 269 с.
5. Яцков М. В. Фізична хімія та хімія силікатів : навч. посібник / М. В. Яцков, П. Ф. Турчин, М. М. Поліщук. — Рівне : РДТУ, 2000. — 115 с.
6. Біофізична та колоїдна хімія : посібник / [А. С. Мороз, Л. П. Яворська, Д. Д. Луцевич та ін.]; під ред. А. С. Мороза. — Вінниця : Нова книга, 2007. — 600 с.
7. Цветкова Л. Б. Фізична хімія: теорія і задачі : навч. посібник / Л. Б. Цветкова. — Львів : Магнолія, 2008. — 415 с.
8. Цветкова Л. Б. Колоїдна хімія: теорія і задачі : навч. посібник / Л. Б. Цветкова. — Львів : Магнолія, 2009. — 292 с.
9. Чумак В. Л. Фізична хімія / В. Л. Чумак, С. В. Іванов. — Київ : Книжкове вид-во Національного авіаційного університету, 2007. — 646 с.
10. Колоїдна хімія / [М. О. Мchedлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова та ін.]. — Харків : Фоліо, 2005. — 302 с.
11. Буденкова Н. М. Фізична хімія та хімія силікатів : навч. посібник / Н. М. Буденкова, М. В. Яцков. — Рівне : НУВГП, 2015. — 188 с.



Національний університет
водного господарства
та природокористування

Навчальне видання

*Яцков Микола Васильович
Буденкова Надія Марківна
Мисіна Оксана Іванівна*

ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ

Навчальний посібник

Друкується в авторській редакції

*Комп'ютерний набір та верстка
Літературний коректор
Технічний редактор
Дизайн обкладинки*

*Т.Й. Данилюк
О.В. Пехота
Г.Ф. Сімчук
Т.В. Жаранова*

Підписано до друку 22.06.2016 р. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Папір друкарський № 1. Гарнітура Times. Друк різнографічний.
Ум.-друк. арк. 9,6. Обл.-вид. арк. 10,0.
Тираж 100 прим. Зам. № 5242.

*Видавець і виготовлювач
Редакційно-видавничий відділ
Національного університету
водного господарства та природокористування
33028, Рівне, вул. Соборна, 11.*

*Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до
державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів
видавничої продукції РВ № 31 від 26.04.2005 р.*